

**Untersuchungen zur Synthese
neuer heteroaromatischer Systeme**

Friedrich Towae

1975
—

Untersuchungen zur Synthese
neuer heteroaromatischer Systeme

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Friedrich Towae

aus

Neustadt/Weinstraße

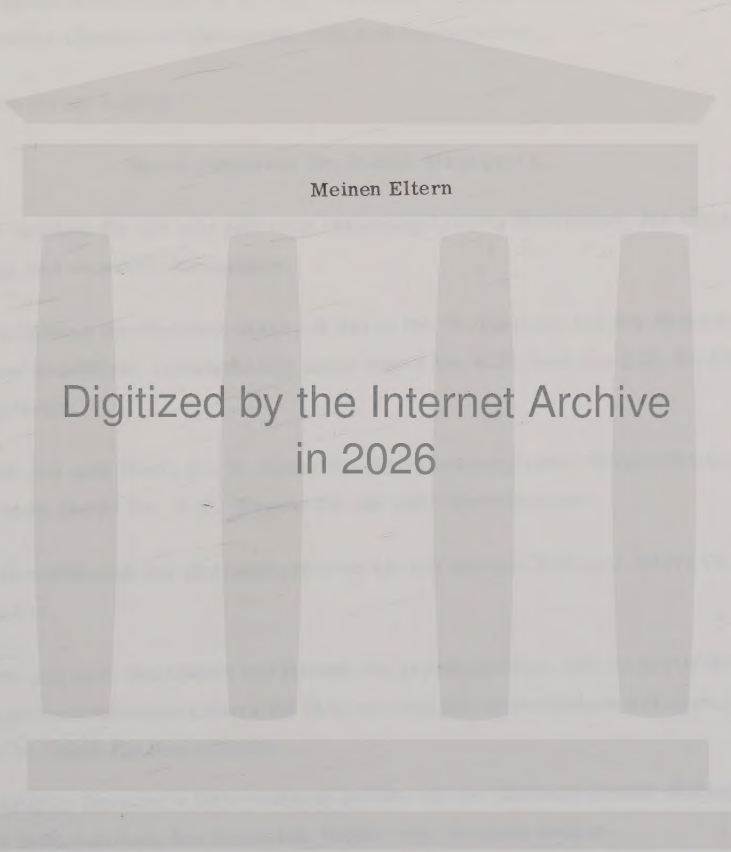
1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Grashey

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 12. 1975

Satz und Druck: Steinbauer & Rau, 8 München 2



Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1972 bis Januar 1975 am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper,

danke ich herzlich für das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen, für zahlreiche Ratschläge und wertvolle Anregungen.

Für die Aufnahme von Spektren danke ich Herrn Dr. W. Bremser bei der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, sowie Herrn Dr. K.H. Pook bei C.H. Boehringer Sohn, Ingelheim.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. E. Oeser für die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse sowie Herrn Dr. H.U. Wagner für die HMO-Berechnungen.

Für die Durchführung der Kurzzeitpyrolysen bin ich meinem Kollegen, Herrn Ch. Heibl, sehr dankbar.

Mein Dank gilt auch den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektrometrischen Labors für ihre raschen und zuverlässigen Arbeiten, sowie Fräulein M. Zankl für ihre Mithilfe.

Für großzügige finanzielle Unterstützung möchte ich der Herbert-Quandt-Stiftung wie auch der Studienstiftung des Deutschen Volkes sehr herzlich danken.

Meinen Kollegen danke ich für immer freundschaftliches Entgegenkommen.

	Seite
2.3 Umsetzungen des "Biuret-trichlorids" <u>98</u>	43
2.3.1 Synthese von <u>98</u>	43
2.3.2 Umsetzungen von <u>98</u> mit Biguanidin	44
2.3.3 Zum Reaktionsmechanismus	45
2.3.4 Umsetzung von <u>98</u> mit Zink-bis-(imino-bis-carbimid- säuremethylester)	46
2.4 Photochemisches Verhalten der 2,3,4,5-Tetraaryl-1,3a,4,6a-tetraza- pentalene	49
2.4.1 Belichtung des Tetrazapentalens <u>112</u>	50
2.4.2 Belichtung des Tetrazapentalens <u>125</u>	57
2.4.3 Kurzzeitpyrolyse des Tetrazapentalens <u>112</u>	59
3 Neunringsysteme	60
3.1 Allgemeines	60
3.2 Ein Pentazonin als Zwischenprodukt	60
3.3 Photochemisches Verhalten des Triazolopyridazindions <u>154</u>	64
3.3.1 Synthese von <u>154</u>	65
3.3.2 Protonierung von <u>154</u>	67
3.3.3 Belichtung von <u>154</u>	67
3.3.4 HMO-Betrachtung der Verbindungen <u>154</u> und <u>156</u>	70
4 Zehnringssysteme	72
4.1 Allgemeines	72
4.2 Umsetzung des Pyridazinderivats <u>162</u> mit Hexan-2,5-dion	72
4.3 Synthese und Reaktionen des Pyridazotetrazins <u>168</u>	74
4.3.1 Dehydrierungsversuche an <u>168</u>	75
C Experimenteller Teil	77
D Zusammenfassung	97
E Literaturübersicht	99

A) Einleitung und Aufgabenstellung

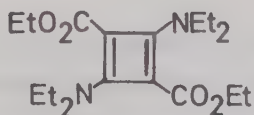
"The problem of aromaticity has always been one of the most difficult and yet one of the most fascinating problems in chemistry. Ever since Kekule's intuitive idea on the structure of the benzene molecule in 1865, aromatic chemistry has been a challenge both to the theoretician and to the synthesist".

Unter dieser Feststellung von Bergmann und Agranat ¹ sind die vielfältigen Bemühungen während der letzten 100 Jahre zu sehen, das Phänomen "Aromatizität" zu erklären. Die Anwendung der Hückel-Regel ² brachte erstmals ein brauchbares Konzept, den aromatischen Charakter einer Verbindung zu bestimmen. Allerdings zeigte sich recht bald, daß nur in wenigen Fällen auf Grund dieses theoretischen Modells bindende Voraussagen über die chemische Stabilität und Reaktivität eines Moleküls möglich waren. Bis in die heutige Zeit konnte diese Schwierigkeit trotz neuer und verfeinerter theoretischer Ansätze noch nicht überwunden werden ³⁻⁶. So ist zu verstehen, daß G. Binsch einer jüngst erschienenen Arbeit den Titel: "Aromaticity - An Exercise in Chemical Futility?" gegeben ⁷ und E. Heilbronner den Vorschlag gemacht haben, "Aromatizität" nicht als eine Eigenschaft, sondern als formales Klassifizierungsmerkmal bestimmter organischer Moleküle zu betrachten ⁸. Hiernach bezeichnet man monocyclische konjugierte Polyolefine mit $(4n + 2)\pi$ - Elektronen als "aromatisch" und solche mit $(4n)\pi$ - Elektronen als "antiaromatisch".

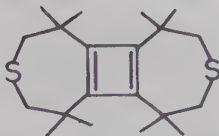
Das chemische Verhalten vieler unter diese Einteilung fallender Verbindungen kann durch geeignete Substitution in weiten Grenzen geändert werden, obwohl sie formal derselben Hückel-Reihe angehören. Als Beispiele seien hier die drei Cyclobutadiene 1 - 3 genannt.



1



2



3

Während 1 nicht isoliert, sondern nur in einer Matrix bei 8° Kelvin erzeugt und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann ⁹⁻¹¹, sind 2 und 3 thermisch stabile Substanzen mit Schmelzpunkten von 52°C ¹² beziehungsweise 240°C ¹³.

Wie schon der Vergleich zwischen Benzol und Pyridin zeigt, kann der Einbau von Stickstoffatomen in das Ringgerüst eines cyclischen Polyolefins dessen Reaktivität und thermische Stabilität verändern. Ob nun dieser Ersatz eines Ringkohlenstoffs durch ein Stickstoffatom zu einer Stabilisierung oder Destabilisierung führt, scheint von System zu System verschieden zu sein und läßt sich nur schwer voraussagen.

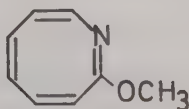
Das Aza-cyclooctatetraen 5 beispielsweise ist thermisch bedeutend instabiler als das Cyclooctatetraen 4. Während 4 mit einem Siedepunkt von 143°C eine recht stabile Verbindung darstellt ¹⁴, läßt sich 5 nur bei Temperaturen unterhalb -50°C handhaben ¹⁵.



4



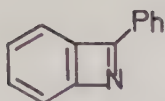
5



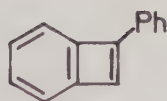
6

Die Einführung einer Methoxygruppe bringt dann wieder eine Stabilisierung des Azocin-gerüsts mit sich, wie die Untersuchungen von Paquette an der Verbindung 6 zeigen ¹⁶⁻¹⁸.

Die stabilisierende Wirkung eines Ringstickstoffs zeigt der Vergleich zwischen dem Benzazet 7 und dem Benzo-cyclobutadien 8. 7 ist bei -80°C haltbar ^{19,20}, 8 hingegen wurde als sehr instabile Substanz nur als Zwischenstufe angenommen ²¹. Unlängst wurde allerdings von japanischen Autoren die Möglichkeit angedeutet, 8 in einer Cyclohexanmatrix bei -10°C zu erzeugen ²². Der letzte Beweis hierfür ist jedoch noch nicht erbracht.

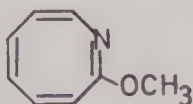


7

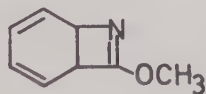


8

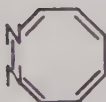
Eine Vielzahl von Beispielen belegt den starken Einfluß von Substituenten auf Struktur und Reaktivität von Annulenen. An Hand der PMR-Spektren läßt sich leicht die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Azocin 6 und dem Bicyclus 9 aufzeigen ¹⁸. Das Gleichgewicht $6 \rightleftharpoons 9$ liegt zu mehr als 95% auf der Seite des Monocyclus. Dagegen konnten bei den Diazocinen 10 und 11 bislang nur die monocyclische Form einerseits ²³ und die bicyclische Spezies andererseits ²⁴ nachgewiesen werden.



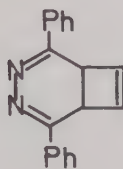
6



9



10



11

Aufgabenstellung:

Ziel dieser Arbeit war es, neue stickstoffhaltige Annulene zu synthetisieren und den Einfluß der Heteroatome auf ihr Reaktionsverhalten kennenzulernen. Dabei konzentrierte sich das Interesse auf Untersuchungen an Systemen mit acht, neun und zehn Ringatomen, sowie auf die Frage, ob ähnlich den Aza-cyclobutadienen ^{19,20,25} auch ein Diaza-cyclobutadien (Diazet) hergestellt werden kann.

B) Allgemeiner Teil

1 Versuche zur Synthese eines 1,3-Diazets (Diazacyclobutadien)

1.1 Allgemeines

Berechnungen von Dewar zufolge sollte ein Azacyclobutadien relativ zum isocyclischen Vertreter stabiler sein ²⁶. Der Grund dafür ist, daß das Stickstoffatom die Entartung der beiden obersten besetzten Molekülorbitale (HOMO's) aufhebt. Eine derartige elektronische Stabilisierung sollte bei einem 1,3-Diazet, in dessen Ringgerüst zwei Stickstoffatome gegenüberliegend eingebaut sind, noch stärker werden ²⁷. Zusätzlich müßten zwei als Elektronendonoren fungierende Substituenten in 2,4-Position zu einem weiteren Aufspalten der Grenzorbitale führen. Abbildung 1 veranschaulicht diese Tatsache.

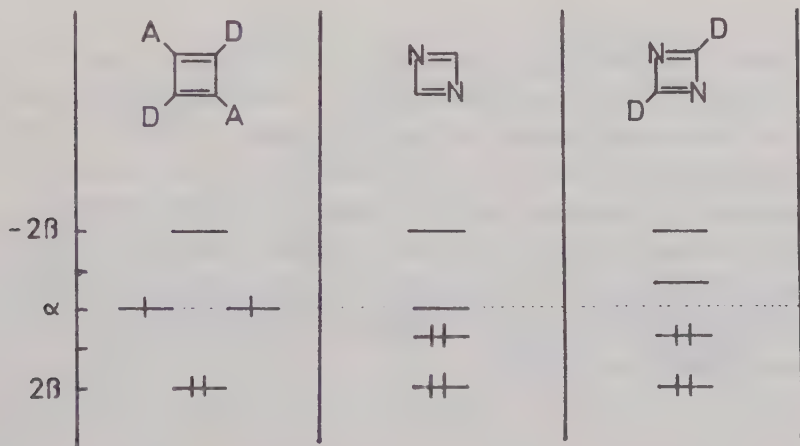
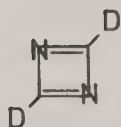
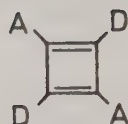


Abb. 1 Schematisches HMO-Diagramm verschiedener Cyclobutadiene

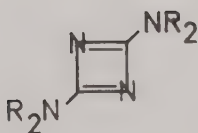
Ein solches Diazet 12 wäre elektronisch verwandt mit den stabilen "push-pull-Cyclobutadienen" 13, die von Gompper und Mitarbeitern hergestellt wurden ^{12,28}. Ein Musterbeispiel für den Verbindungstyp 12 wäre das Dimere 14 des Cyanamids.



12

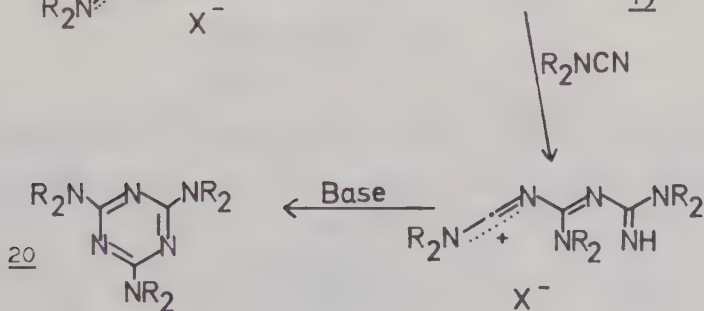
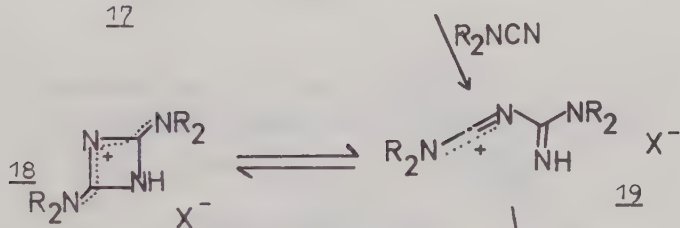
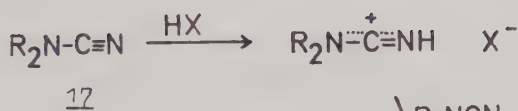
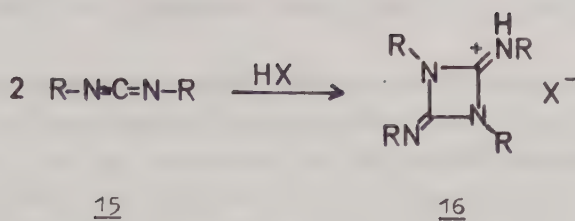


13



14

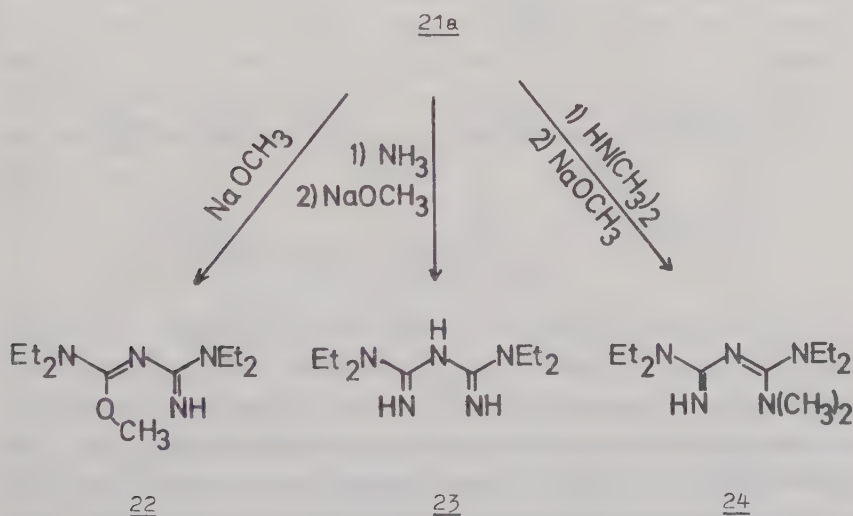
Während es jedoch ohne weiteres gelingt, die zu den Cyanamiden strukturisomeren Carbodiimide 15 unter Säureeinfluß zu den cyclischen Cyaninsalzen 16 zu dimerisieren ²⁹, werden beim Behandeln der Cyanamide 17 beispielsweise mit Tetrafluorborwasserstoffsäure nur die Melamine 20 erhalten ³⁰. Theoretisch ist denkbar, daß sich während der Reaktion das offenkettige Cyaninsystem 19 bildet, das mit der ringgeschlossenen Form 18 im Gleichgewicht vorliegt. Addition eines weiteren Moleküls Cyanamid würde letztlich zum Triazin 20 führen. Das Salz 18, das nach Deprotonierung das Diazet ergeben sollte, konnte allerdings bei diesen Reaktionen niemals nachgewiesen werden ³⁰.



Base

1.2.1 Umsetzungen von 21a mit Na-Methanolat, Ammoniak und Dimethylamin

Einwirkung von Na-Methanolat, Ammoniak oder Dimethylamin auf 21a liefert den Isoharnstoff 22 oder die Biguanide 23 und 24, die unter diesen Bedingungen als Hydrochloride anfallen³¹. Die freien Verbindungen erhält man aus den Hydrochloriden in guten Ausbeuten mittels Na-Methanolat. Weniger erfolgreich ist das von den Autoren vorgeschlagene Ausschütteln mit konzentrierter Natronlauge wegen der guten Wasserlöslichkeit und hohen Basizität der Verbindungen 22 - 24.



Produktgemischen, in denen immer IR-spektroskopisch die Nitrilbande des Cyanamids bei 2200 cm^{-1} gefunden wurde.

In einem weiteren Versuch wurde Natriumhydrid als Base eingesetzt. Bei der Deprotonierung von Cyaninsalzen erzielten Seybold ¹² und Mensch ²⁸ mit diesem Reagenz recht gute Ergebnisse.

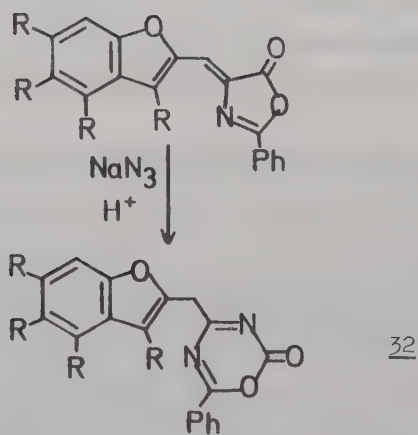
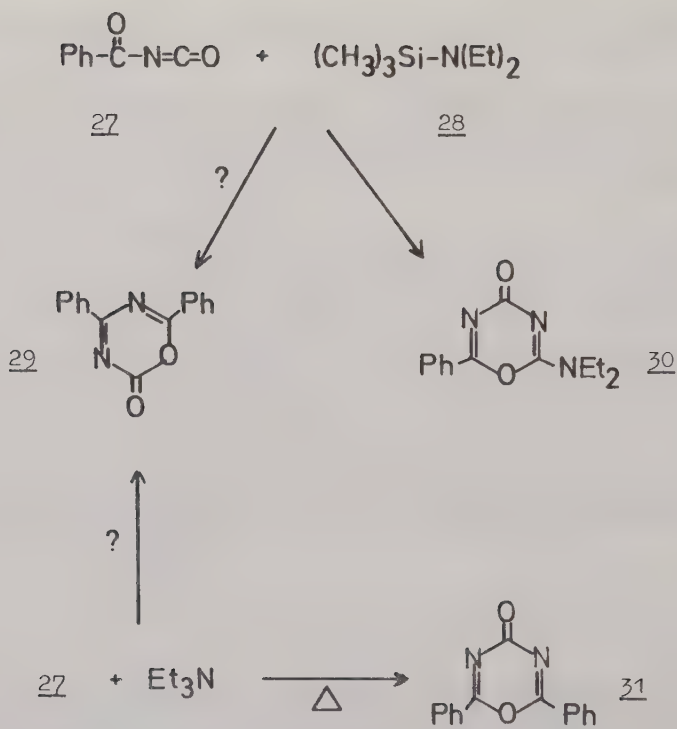
Eine Suspension von 21a in trockenem Tetrahydrofuran wurde mit einem Überschuß Natriumhydrid bei Raumtemperatur und anschließend unter mäßigem Erwärmen behandelt. Die Aufarbeitung nach 24 Stdn. erbrachte einen sirupösen schwarzen Rückstand, der im Hochvakuum getrocknet wurde. Das IR-Spektrum wies wiederum nur die Nitrilbande des Cyanamids bei 2200 cm^{-1} in hoher Intensität auf. Dünnschichtchromatographisch ließ sich zeigen, daß eine Vielzahl von Produkten bei der Reaktion entstanden waren. Ein von der Reaktionslösung angefertigtes Massenspektrum zeigte allerdings keine Massenlinie bei $m/e = 196$, die dem Molekülion des Diazets 14a entsprechen würde.

1.3 4,6-Bis-(dialkylamino)-1,3,5-oxdiazin-2-one

Nur wenige 1,3,5-Oxdiazin-2-one sind bislang in der Literatur beschrieben. Wie Itoh und Mitarbeiter berichten, wird bei der Umsetzung von Benzoylisocyanat 27 mit Trimethylsilyl-diäthylamin 28 das Diphenyl-oxdiazinon 29 als Hauptprodukt erhalten ³². Dies ist insofern ungewöhnlich, als bei der Verwendung anderer silylierter Dialkylamine nur 1,3,5-Oxdiazin-4-one entstanden. Beim Nacharbeiten der Vorschrift konnte von uns allerdings nicht 29, sondern als einziges Produkt die Verbindung 30 isoliert werden.

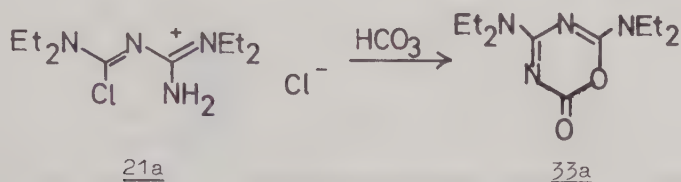
29 soll auch beim Erwärmen einer ätherischen Lösung von 27 unter Zusatz von Triäthylamin entstehen ³³. Eigenen Befunden zufolge wird hierbei aber nur das Isomere 31 gebildet.

1,3,5-Oxdiazin-2-one mit sehr speziellen Restgruppen wie beispielsweise 32 wurden von indischen Autoren beschrieben ³⁴.



1.3.1 Die Synthese der Oxdiazinone 33

Behandelt man eine Lösung von 21a in Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit einer wäßrigen Na-Hydrogencarbonatlösung, so erhält man in guten Ausbeuten das Oxdiazinon 33a ³⁵.



Die Strukturzuordnung stützt sich neben der Elementaranalyse auf die spektralen Daten. So zeigt 33a eine starke Carbonylbande bei 1750 cm^{-1} (Abb. 3), die vergleichbar ist mit den entsprechenden Banden zwischen 1720 cm^{-1} und 1770 cm^{-1} bei α -Pyronen und 1,3-Oxazin-2-onen ^{36,37}. Das in d_6 -Aceton gemessene PMR-Spektrum (Abb. 2) weist die Methylenprotonensignale als stark verbreitertes Quartett bei $\delta = 3,55$ auf. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen ergeben wegen der gehinderten Rotation eines der Diäthylaminoreste 3 Triplets bei $\delta = 1,25, 1,19$ und $1,15$ im Verhältnis 2 : 1 : 1. Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Aceton bei 37°C ergibt für 33a ein Molgewicht von 235 gegenüber dem berechneten Wert von 240,31. Im Massenspektrum erscheint das Molekülion bei $m/e = 240$. 33a hat ein längstwelliges UV-Absorptionsmaximum bei 247 nm ($\epsilon = 31000$). Bei vergleichbaren Wellenlängen absorbieren ebenfalls 1,3-Oxazin-2-one ³⁸.

Nach demselben Verfahren lassen sich auch andere Oxdiazinone vom Typ 33 herstellen. Die physikalischen Daten aller so dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

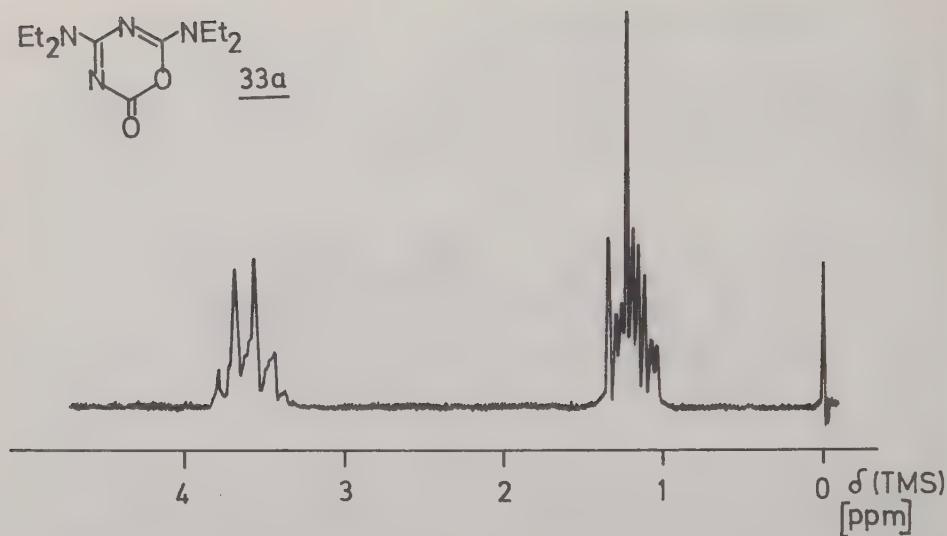
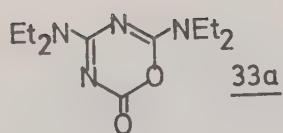


Abbildung 2 PMR-Spektrum (60 MHz) von 33a in d_6 -Aceton
(chemische Verschiebungen in δ [ppm] relativ
zu internem Tetramethylsilan)

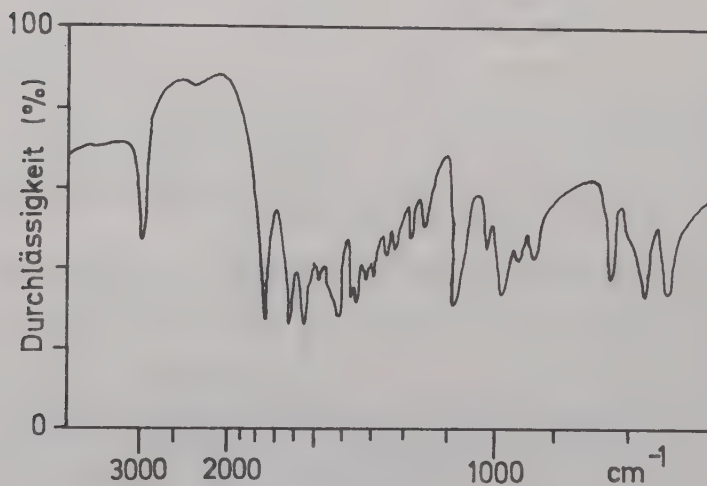


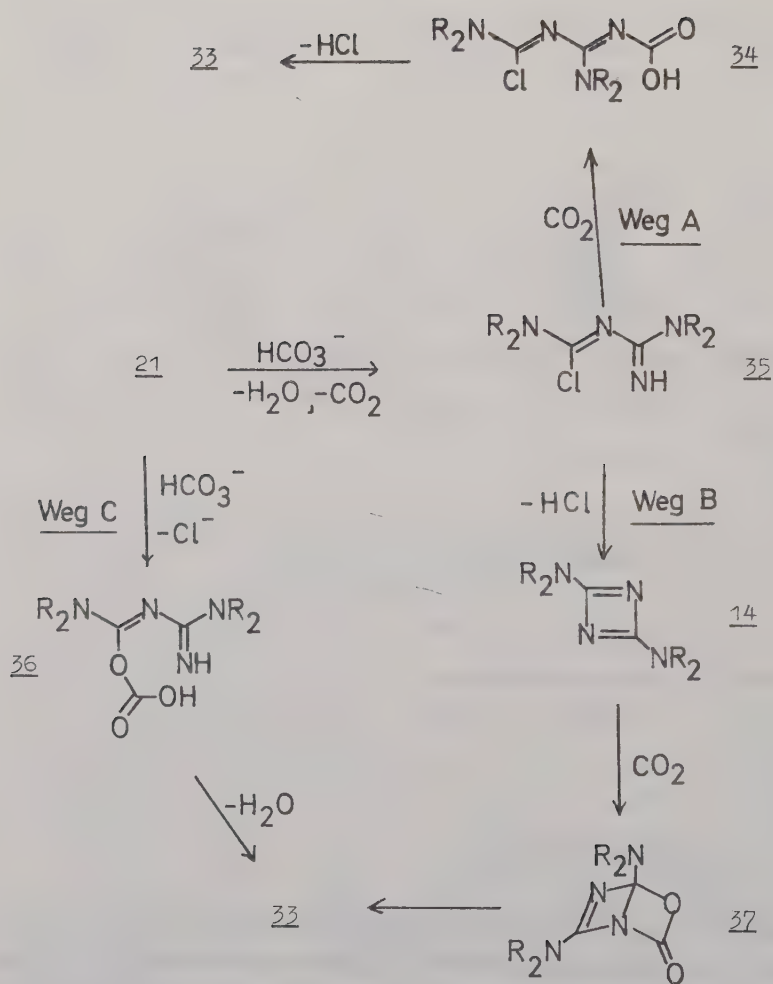
Abbildung 3 IR-Spektrum von 33a in KBr

Tabelle 1 Physikalische Daten der Oxidiazinone 33

Verb.	Rest R =	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	Schmp. °C
<u>33a</u>	Diäthyl- amino-	1750	1.17 (12H; t) 1.22 3.53 (8H; m)	109-110
<u>33b</u>	Dimethyl- amino-	1765	3.10 (6H; s) 3.16 (6H; s)	161-162
<u>33c</u>	Diisopro- pylamino-	1760	1.31 (24H; d) 1.37 4.13 (4H; q) 4.66	222-223
<u>33d</u>	Morpholino-	1775	3.73 (m)	203-205
<u>33e</u>	Piperidino-	1760	1.61 (12H; m) 3.68 (8H; m)	155-158
<u>33f</u>	Pyrrolidino-	1780	1.91 (8H; m) 3.60 (8H; m)	94-95

1.3.2 Zum Reaktionsmechanismus

Theoretisch kann 33 auf verschiedenen Wegen aus 21 entstanden sein. Freisetzen des Guanidins 35 und Anlagerung von Kohlendioxyd würde die Carbaminsäure 34 liefern, die unter Chlorwasserstoffabspaltung zu 33 cyclisiert (Weg A). Diese Möglichkeit ist jedoch recht unwahrscheinlich, da Carbaminsäuren in basischem Milieu nicht stabil sind und spontan Kohlendioxyd verlieren.

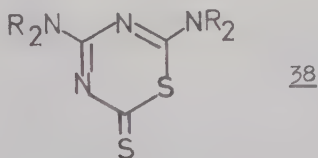


Durch zweifache Chlorwasserstoff-Eliminierung könnte (Weg B) aus 35 das Diazet 14 entstehen, das nach Kohlendioxyd-Addition zum Bicyclus 37 und anschließender Ringöffnung zu 33 reagieren könnte. Eine Cycloaddition von Kohlendioxyd an 14 ist als durchaus wahrscheinlich zu betrachten, wenn man bedenkt, daß "push-pull"-substituierte Cyclobutadiene schon bei tiefen Temperaturen glatt mit Schwefelkohlenstoff und anderen Heterokumulenen reagieren ²⁸. Auch beobachteten Ficini und Mitarbeiter noch bei -60°C die glatte Cycloaddition von Kohlendioxyd an Inamine ³⁹.

Schließlich besteht noch die Möglichkeit (Weg C), daß die direkte Substitution des Chloratoms in 21 durch ein Hydrogencarbonatanion zum Isoharnstoffderivat 36 führt, das dann zu 33 cyclisiert.

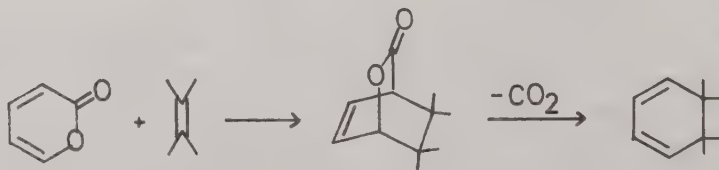
Um zwischen den drei Mechanismen unterscheiden zu können, wurde die Lösung von 21a in Methylenchlorid mit einem fünffachen Überschuß an Schwefelkohlenstoff versetzt und die Mischung mit Na-Hydrogencarbonat behandelt. Auch jetzt entstand in vergleichbarer Reinheit und Ausbeute das Oxdiazinon 33a.

Dieses Ergebnis spricht für das Zwischenprodukt 36, da nur über Weg C allein 33 als Endprodukt zu erwarten ist. Bei den anderen beiden diskutierten Reaktionsfolgen sollten durch den konkurrierenden Angriff des Schwefelkohlenstoffs auch Thiadiazinthione 38 mitanfallen. 38 sind als stabile, gut handhabbare Substanzen bekannt ^{40,41}, die unter den obigen Bedingungen jedoch niemals gefunden wurden.



1.3.3 Umsetzungen der Oxdiazinone 33 mit Dienophilen

Von α -Pyronderivaten ist bekannt, daß sie an elektronenarme Dienophile im Sinne einer "Diels-Alder"-Reaktion cycloaddieren. Oft ist diese Reaktion von einer nachfolgenden Kohlendioxydabspaltung begleitet. Es wurde geprüft, ob analoge Reaktionen mit den Oxdiazinonen 33 möglich sind.



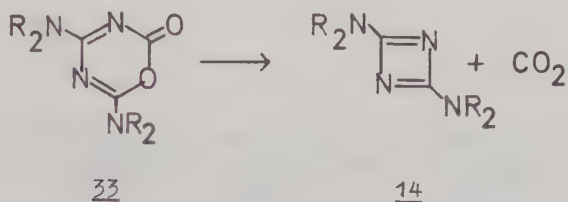
N-Phenyl-maleinimid konnte mit 33a erst bei hohen Temperaturen im Autoklaven zur Reaktion gebracht werden. Bei dieser Umsetzung wurde jedoch niemals ein definiertes Cycloaddukt isoliert.

Auch alle Versuche, 33a mit den beiden hochreaktiven Dienophilen 39⁴² oder 40⁴³ umzusetzen, schlugen fehl. Neben unverbrauchtem 33a konnten lediglich Zersetzungsprodukte von 39 bzw. 40 gefunden werden.

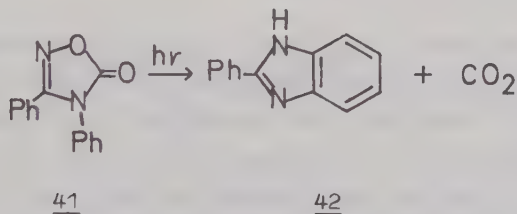


1.3.4 Das photochemische Verhalten der Oxdiazinone 33

Die Oxdiazinone 33 schienen auf den ersten Blick ideale Ausgangssubstanzen für die Synthese des Diazets 14 zu sein, wenn nur eine Kohlendioxydabspaltung zu erreichen war. In der Literatur sind mehrfach Beispiele beschrieben, die einen solchen Reak-

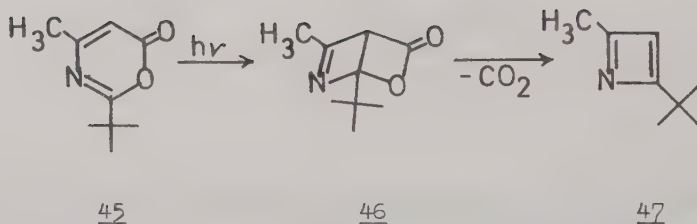
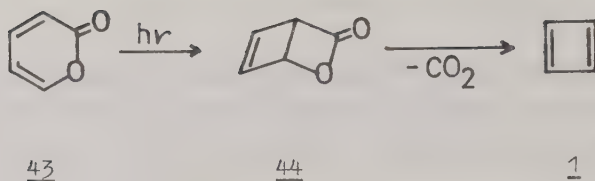


tionsverlauf — speziell unter photochemischen Bedingungen — durchaus realistisch erscheinen lassen. So erhielten Sauer und Mayer ⁴⁴ aus dem Oxdiazolon 41 durch Bestrahlung das Benzimidazol 42.



Die photochemische Valenzisomerisierung des α -Pyron 43 zum Bicyclus 44 und dessen anschließende Decarboxylierung erwiesen sich als brauchbarer Weg zur Darstellung des Cyclobutadiens 1 ^{10,45}.

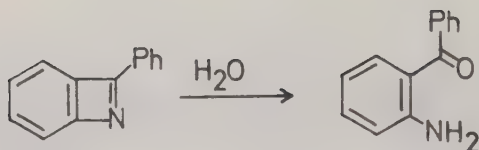
Die mögliche Bildung des Azets 47 durch die Umwandlung des Oxazinons 45 in den Bicyclus 46 und dessen Decarboxylierung diskutierten Maier und Mitarbeiter ⁴⁶.



1.3.4.1 Bestrahlung von 33b in Methanol

Eine methanolische Lösung von 33b wurde bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Es bildete sich in minimalen Mengen ein neues Produkt. Nach 4 Stdn. wurde abgebrochen und die Hauptmenge des Lösungsmittels entfernt. Aus dem Rückstand wurde durch Säulenchromatographie neben viel unumgesetzten Ausgangsprodukt ein leicht gelbliches Öl isoliert, das in wenig Methanol aufgenommen und mit 70proz. Perchlorsäure versetzt wurde. Nach Zugabe von Essigester kristallisierten nach einiger Zeit farblose Nadeln aus, die durch IR-spektroskopischen Vergleich mit einer unabhängig hergestellten Probe als das doppelte Perchlorat 49 des Isoharnstoffs identifiziert wurden.

Dieses Ergebnis läßt sich so interpretieren, daß über das Valenzisomere 48 nach Kohlendioxidabspaltung das Diazet 14b entsteht, das dann mit Methanol unter Ringöffnung weiterreagiert. Ein ähnliches Reaktionsverhalten findet auch Rees bei dem Benzazet 7 ²⁴.



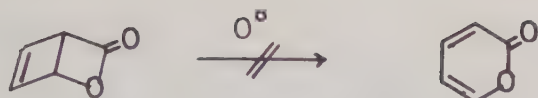
7

1.3.4.2 Bestrahlung von 33b in Methanol unter Zusatz von ätherischer HBF₄

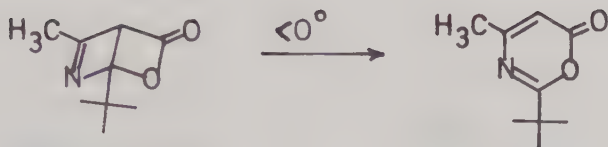
Auf Grund der Beobachtung, daß die Addition von Wasser an 7 der Säurekatalyse bedarf ²⁴, wurde 33b unter sonst gleichen Bedingungen unter Zusatz ätherischer Tetrafluorborwasserstoffsäure bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in wenig Methylchlorid aufgenommen und diese Lösung mehrmals mit wäßriger K-Carbonatlösung ausgeschüttelt. Säulenchromatographische Auftrennung und Zugabe von Perchlorsäure lieferten wiederum das doppelte Perchlorat 49 in etwas höherer Ausbeute.

Versuche, den bei der Bildung des Endprodukts 49 wahrscheinlich durchlaufenen Bicyclus 48 IR-spektroskopisch nachzuweisen, schlugen fehl. Wurde eine bei -78°C in Methylchlorid belichtete Probe von 33b in einer Tieftemperaturküvette bei ca. -65°C IR-spektroskopisch vermessen, so erhielt man ein mit dem des Ausgangsprodukts identisches Spektrum. Speziell die Carbonylbande zeigte keinerlei Veränderung, während die Probe langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Möglicherweise war zu wenig 48 entstanden, um spektroskopisch erfaßt zu werden. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß selbst bei dieser Temperatur noch eine schnelle thermische Rückwandlung in 33b eintritt.

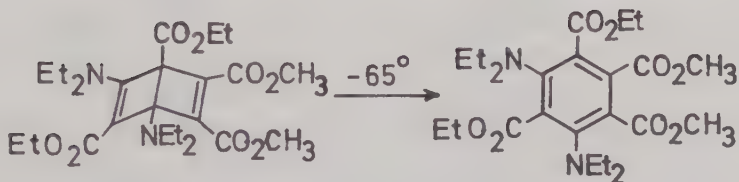
Diese Annahme wird durch folgende Befunde gestützt: Während 44 bei 0°C noch recht stabil ist ⁵¹, wandelt sich 46 unter diesen Bedingungen rasch wieder in das Ausgangsprodukt um ⁴⁶. Das Dewarbenzol 50 kann selbst bei -65°C spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden ¹³, man findet nur das entsprechende Benzol 51. Diese Ergebnisse zeigen, daß durch zunehmende "Donor-Akzeptor"-Polarisierung die an sich symmetrieverbotene disrotatorische Öffnung des Cyclobutenrings ^{47,48} immer mehr erleichtert wird.



44



46

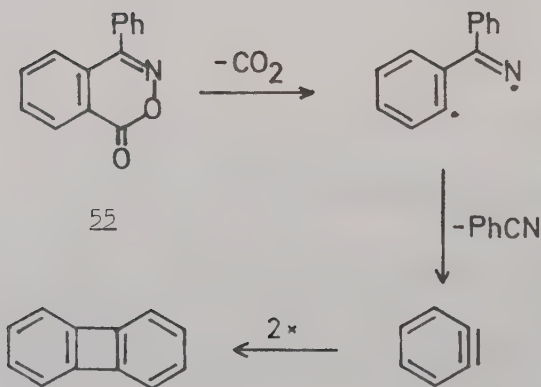
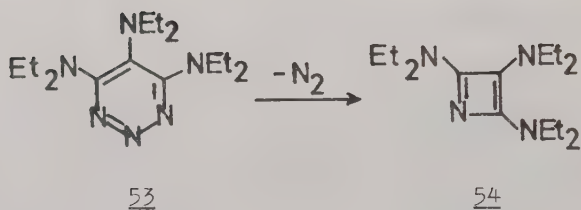
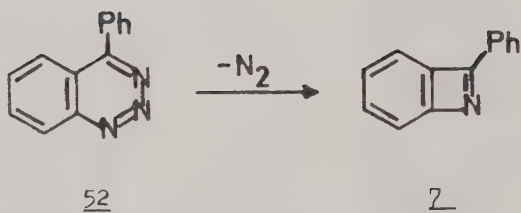


50

51

1.3.5 Kurzzeitpyrolyse der Oxdiazinone 33

Die Gasphasenpyrolyse des Benzotriazins 52 führt unter Stickstoffverlust zu dem Benzazet 7 ^{23,24,49}. Analog gelingt die Herstellung des Tris-(diäthylamino)-azets 54 durch Kurzzeitpyrolyse des Triazins 53 ²⁵. Aus dem Benzoxazinon 55 kann unter vergleichbaren Bedingungen Kohlendioxyd abgespalten werden, wobei sich letztlich Benzonitril und Biphenylen bilden ⁵⁰.



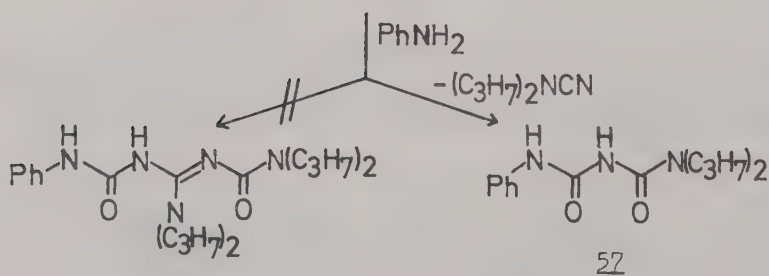
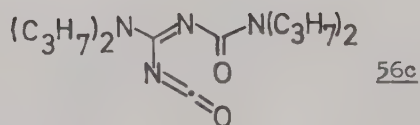
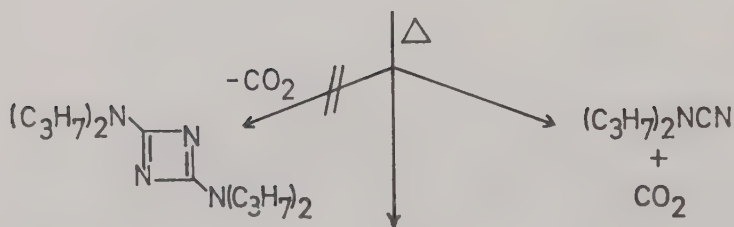
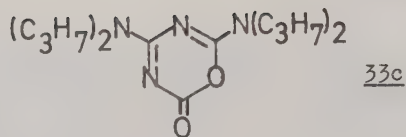
1.3.5.1 Kurzzeitpyrolyse von 33c ⁺⁾

Um die Frage zu klären, ob aus den Oxdiazinonen 33 thermisch die Diazete 14 entstehen könnten, wurde 33c bei 560°C und 10^{-4} Torr der Blitzthermolyse unterworfen ⁵².

Um Sekundärreaktionen zu vermeiden, wurde das Pyrolysat unmittelbar nach Austritt aus der Heizzone auf -196°C abgekühlt. Im Verlauf der Reaktion bildete sich ein farb- loser Belag auf der Kühlfalle, der bei -80°C in Methylenchlorid gelöst und IR-spektro- skopisch untersucht wurde. Neben einer starken Nitrilbande bei 2198 cm^{-1} , die von Diisopropylcyanamid herrührt, fanden sich eine breite Kumulenbande bei 2240 cm^{-1} , sowie eine Carbonylbande bei 1672 cm^{-1} . Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur brachte die Bande bei 2240 cm^{-1} langsam zum Verschwinden. Diese Befunde sprechen dafür, daß 33c thermisch die elektrocyclische Ringöffnung zum Isocyanat 56c eingeht. Außerdem tritt Zerfall in Cyanamid und Kohlendioxyd ein, was auch an einer leichten Druckzunahme auf $2,5 \times 10^{-3}$ Torr im Verlauf der Reaktion zu erkennen war. Die Rück- reaktion von 56c zu 33c ließ sich allerdings nicht beobachten. Aus der auf Raumtempe- ratur erwärmten Reaktionsmischung konnten außer Diisopropylcyanamid keine weiteren Produkte mehr isoliert werden.

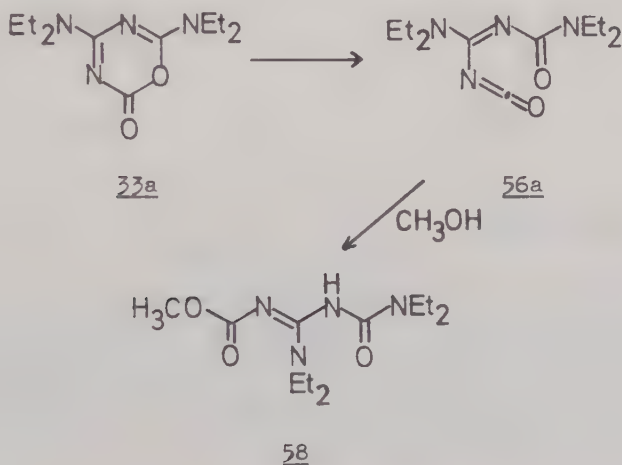
Wurde zu 56c bei -78°C ein Überschuß von Anilin gegeben und die Reaktionsmischung nach 30 Min. auf Raumtemperatur erwärmt, so konnten nach fünf Tagen einzelne farb- lose Quaderchen isoliert werden, die als der Harnstoff 57 identifiziert wurden.

⁺⁾ Herrn Ch. Heibl danke ich herzlich für die Durchführung der Pyrolyse.

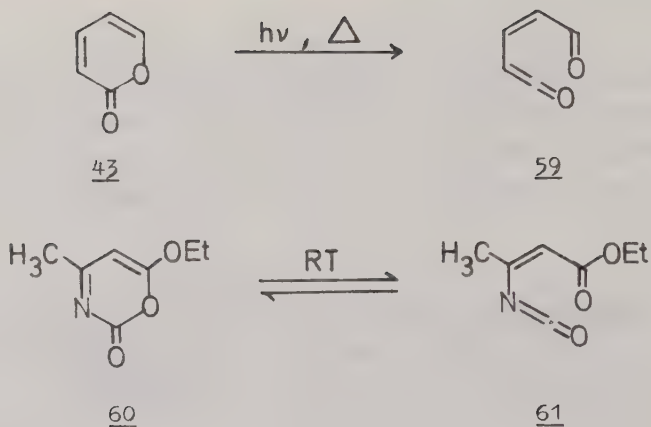


1.3.5.2 Kurzzeitpyrolyse von 33a

Wurde unter gleichen Bedingungen das Oxidiazinon 33a pyrolysiert, so konnte nach Zugabe von Methanol das Ringöffnungsprodukt 56a als 58 abgefangen werden. Die spektroskopischen Daten und der Mischschmelzpunkt mit einer unabhängig synthetisierten Probe (vgl. Kapitel 1.3.7.2) weisen das Produkt eindeutig als das Guanidin-derivat 58 aus.

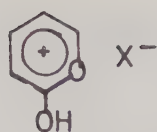


Die electrocyclische Ringöffnung der Oxidiazinone 33 zu den Isocyanaten 56 findet in der Literatur mehrere Parallelen. So berichten verschiedene Autoren über die photochemische Valenzisomerisierung des α -Pyrons 43 zu dem Keten 59 ^{45,51,53}, eine Reaktion, die auch thermisch durchführbar ist ⁵⁴. Das 1,3-Oxazin-2-on 60 steht mit dem Isocyanat 61 bei Raumtemperatur im Gleichgewicht, wobei beide Komponenten einzeln nachgewiesen werden können ^{38,55}.

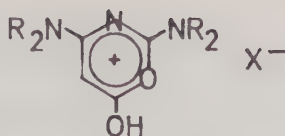


1.3.6 Oxdiazinium-Salze

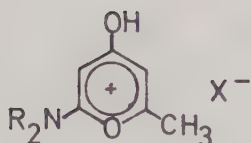
α -Pyrone bilden leicht die Piryliumsalze 62. 1,3-Oxaziniums Salze 63 beschrieben Viehe und Mitarbeiter ⁵⁶. Bei den Amino-pyrylium- und -oxaziniums Salzen 64 und 65 weist die semicyclische C-N-Bindung einen hohen Doppelbindungscharakter auf ⁵⁷. In letzter Zeit wurden durch Alkylierung der mit den Oxdiazinonen 33 verwandten Thia-diazin-thione die Thiadiaziniumsalze 66 erhalten ⁴¹.



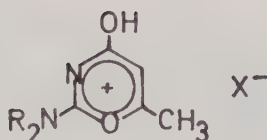
62



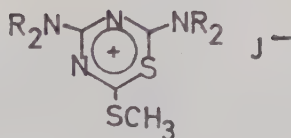
63



64



65



66

1.3.6.1 Protonierung der Oxidiazinone 33 mit Perchlorsäure

Die Protonierung des Oxidiazinons 33b gelingt leicht mit Perchlorsäure in Methylenchlorid bei Raumtemperatur. Nach wenigen Minuten beginnt sich quantitativ ein farbloser Feststoff abzuschcheiden. Den Beweis für die N-Protonierung gemäß Formel 67A liefern das IR-Spektrum, in dem eine starke Bande bei 1775 cm^{-1} die noch vorhandene Carbonylfunktion belegt, sowie das Auftreten dreier Singulets im Verhältnis 1:2:1 bei $\delta = 3.42, 3.37$ und 3.32 im PMR-Spektrum des Trifluoracetats 67B.

Versucht man 67A aus Äthanol umzukristallisieren, so addiert sich das Lösungsmittel unter Ringöffnung, und es entsteht das Perchlorat 68 eines Guanidinderivats. Die physikalischen Daten von 67A und 68 sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

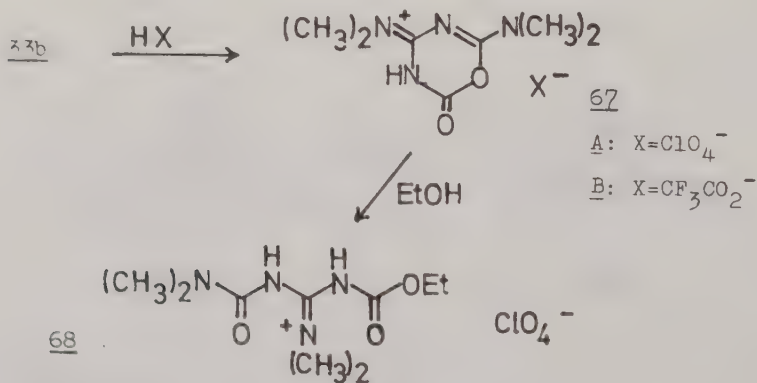
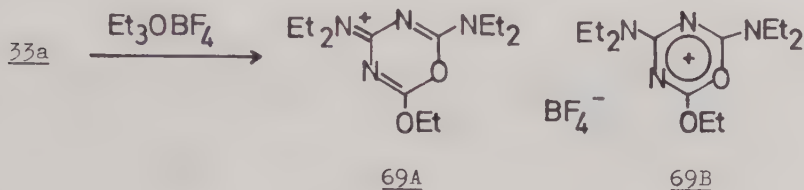


Tabelle 2 Physikalische Daten von 67A und 68

Verb.	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR δ (ppm)	Schmp. °C
<u>67A</u>	3260 1775 1705 1110	<u>67B</u> (CF ₃ CO ₂ H) 3.32 (s) 3.37 (s) 3.42 (s)	207-209
<u>68</u>	3270 1780 1110	(d ₆ -DMSO) 1.17 (3H; t) 2.96 (6H; s) 3.18 (6H; s) 4.21 (2H; q)	130-131

1.3.6.2 Alkylierung von 33a mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat

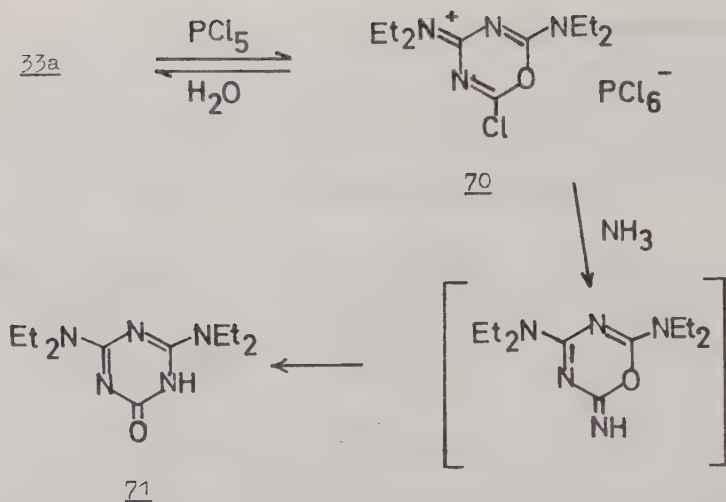
Wird 33a mit einer äquivalenten Menge Triäthylloxonium-tetrafluorborat unter leichtem Erwärmen verrieben, so verflüssigt sich die Reaktionsmischung, und man erhält nach Entfernen des Äthers als glasklare, schlecht kristallisierende Masse das Salz 69.



Das IR-Spektrum zeigt keine Carbonylbande mehr. Das PMR-Spektrum (CDCl_3) belegt eindeutig, daß O-Alkylierung eingetreten ist. So findet man neben den Signalen der Et_2N -Protonen bei $\delta = 1.33$ und 3.68 ein Triplett bei $\delta = 1.48$ und ein Quartett bei $\delta = 4.72$, die beide den Protonen des O-Äthylrests zuzuordnen sind. Die Integration der Signalflächen stimmt mit den erwarteten Intensitäten überein. Aus der starken Aufspaltung der N-CH_2 -Signale kann man folgern, daß die Struktur 69B bei der Grundzustandsbeschreibung eine relativ geringe Bedeutung hat. Das Molekül dürfte vorwiegend als 69A zu beschreiben sein.

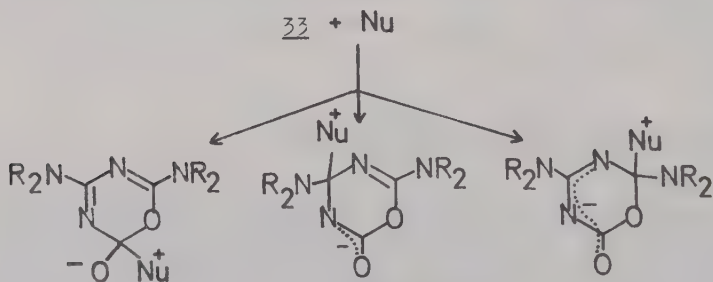
1.3.6.3 Umsetzung von 33a mit Phosphorpentachlorid

Ähnlich den Säureamiden und Harnstoffen^{58,59} lassen sich die Oxdiazinone 33 durch Phosphorpentachlorid in 2-Chloro-oxaziniumsalze umwandeln. Tropfte man zu einer Suspension von Phosphorpentachlorid in trockenem Methylenchlorid bei Raumtemperatur eine Lösung von 33a, so erfolgte unter Erwärmung Auflösung. Nach einigen Minuten schied sich ein Feststoff ab, der unter Stickstoff abgetrennt und aus heißem Methylenchlorid umkristallisiert werden konnte. Hierbei handelte es sich um das Salz 70. Sein PMR-Spektrum (CDCl_3) weist zwei breite Multipletts bei $\delta = 1.33$ und 3.80 im Verhältnis 3 : 2 auf. Der Strukturbeweis stützt sich auf die Elementaranalyse, sowie die Umsetzung mit Wasser zum Ausgangsprodukt 33a, beziehungsweise mit Ammoniak zu dem Triazinon 71, das an Hand einer Vergleichsprobe⁶⁰ identifiziert wurde.

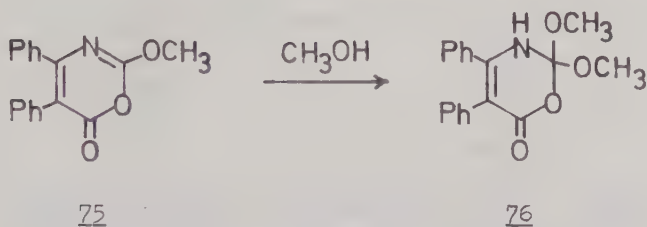
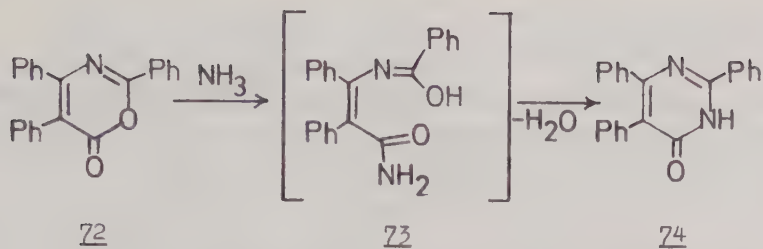


1.3.7 Umsetzungen der Oxidiazinone 33 mit Nucleophilen

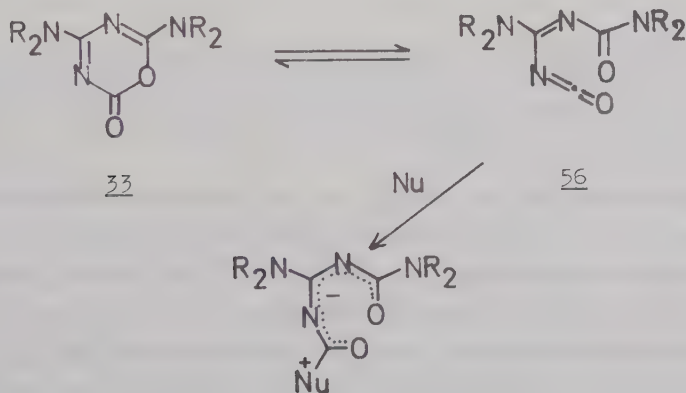
Der nucleophile Angriff an 33 kann formal an C-2, C-4 oder C-6 erfolgen.



α -Pyrone werden bevorzugt an der Lactongruppierung angegriffen. Additionen an das Michael-System sind selten⁶¹. Ähnlich verhalten sich auch 1,3-Oxazin-6-one. So addiert beispielsweise 72 Ammoniak an die Lactonbindung. Über das ringoffene Produkt 73 entsteht das Pyrimidon 74⁶². Ein anderes Reaktionsverhalten zeigt das Oxazinon 75, bei dem sich Methanol an das äußerste Ende des "Aza-Michael-Systems" unter Bildung von 76 addiert⁶³.

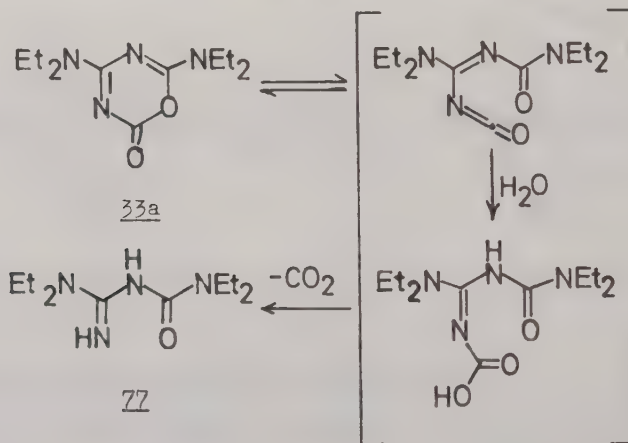


Die Oxdiazinone 33 reagieren mit Nucleophilen ausschließlich an der Carbonylfunktion, wie die nachfolgend beschriebenen Versuche zeigen ³⁵. Möglicherweise verlaufen die Additionen über die Isocyanate 56 (vgl. 1.3.5).



1.3.7.1 Hydrolyse von 33a

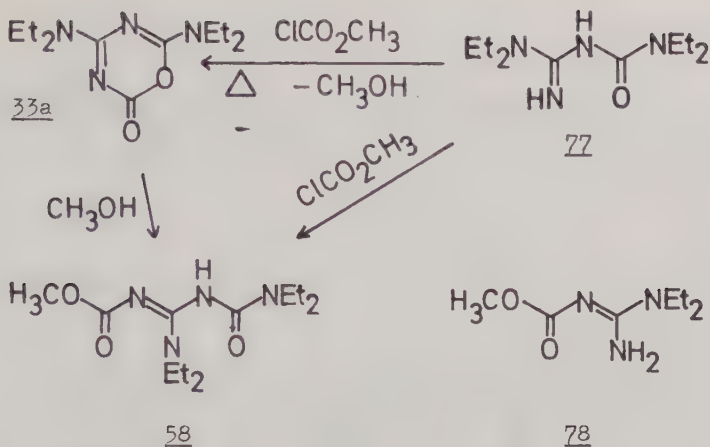
Erhitzte man 33a in schwach alkalischer Lösung 1 Stde. lang zum Sieden, so bildete sich ein farbloses Öl, das beim Abkühlen in langen Nadeln erstarrte. Es handelt sich hierbei um das Guanidinderivat 77 (physikalische Daten s. Tabelle 3).



1.3.7.2 Umsetzung von 33a mit Methanol

Erhitzt man 33a mit Methanol unter Rückfluß, so erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels einen farblosen Feststoff, dessen analytische Daten für die Addition eines Äquivalents Methanol sprechen.

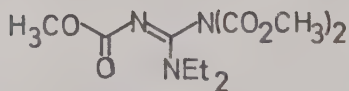
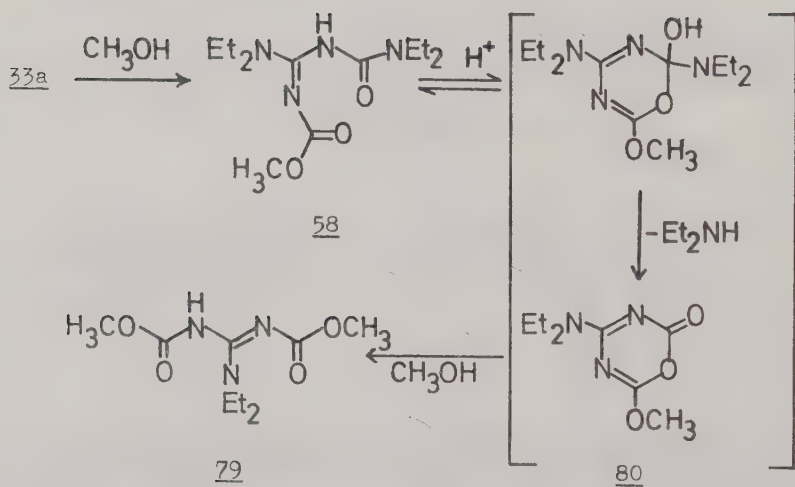
Die eindeutige Zuordnung der Struktur 58 wurde durch Vergleich mit den PMR-Daten von 78 (gewonnen aus N,N-Diäthylguanidin und Chlorameisensäuremethylester), sowie durch unabhängige Synthese von 58 möglich. 58 und 78 zeigen beide im PMR-Spektrum (CDCl_3) die Methylprotonensignale als Singulets bei $\delta = 3.65$. Löste man 77 zusammen mit einer äquivalenten Menge Chlorameisensäuremethylester in Benzol, so ließ sich nach 8 Tagen in geringer Menge eine farblose Substanz isolieren,



die mit 58 identisch war. Versuchte man durch Temperaturerhöhung die Ausbeute an 58 zu steigern, so erhielt man unter Cyclisierung und Methanolabspaltung einzig das Oxidiazinon 33a.

Einstündiges Erhitzen von 33a in Methanol unter Zusatz von etwa 15% Perchlorsäure führte zu dem Additionsprodukt 79. Man darf annehmen, daß das Zwischenprodukt 58 der Methanolyse unter Säureeinfluß zu dem neuen Oxidiazinon 80 cyclisiert, das nach nochmaliger Methanolanlagerung dann 79 ergibt.

79 konnte auch durch Behandeln von 77 mit 2 Äquivalenten Chlorameisensäuremethylester hergestellt werden. Daneben erhielt man noch das dreifach acylierte Produkt 81. Die physikalischen Daten von 77, 58, 79 und 81 sind in Tabelle 3 zusammengestellt.



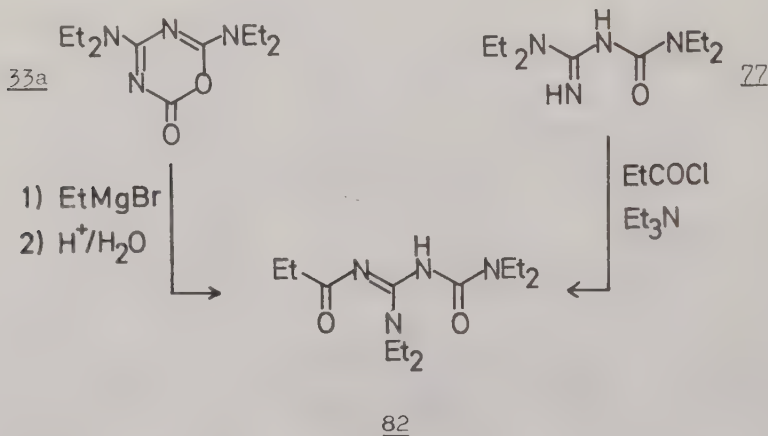
$\underline{81}$

Tabelle 3 Physikalische Daten von 77, 78, 79 und 81

Verb.	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR δ (ppm)	Schmp. °C
<u>77</u>	3380 1620	d ₆ -Benzol 0.90 (6H; t) 1.12 (6H; t) 3.02 (4H; q) 3.47 (4H; q) 7.08 (1H; m) 7.40 (1H; m)	69-70
<u>58</u>	1750	CDCl ₃ 1.12 } (12H; t) 1.19 } 3.39 (8H; q) 3.65 (3H; s)	92-95
<u>79</u>	1745	d ₆ -Benzol 0.96 (6H; t) 3.48 (4H; q) 3.41 (6H; s) 7.10 (1H; m)	100-101
<u>81</u>	1805 1675	CDCl ₃ 1.15 } (6H; t) 1.24 } 3.31 } (m) 3.65 } (13H) (s) 3.80 } (s)	80-81

1.3.7.3 Umsetzung von 33a mit Äthyl-magnesiumbromid

Tropfte man zu 33a in Benzol eine ätherische Lösung von Äthyl-magnesiumbromid, so ließ sich nach Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure das Produkt 82 isolieren (physikalische Daten in Tabelle 4).



82 wurde unabhängig durch Acylierung von 77 mit Propionylchlorid unter Zusatz von Triäthylamin gewonnen. Die auf beiden Wegen erhaltenen Substanzen zeigen identische Schmelzpunkte.

1.3.7.4 Umsetzungen der Oxidiazinone 33 mit Anilin, Ammoniak und Morpholin

Anilin, Ammoniak und Morpholin addieren in der Hitze glatt an die Oxidiazinone 33. Die Strukturzuordnung für 83b, 85a und 87a bzw. b erfolgt auf Grund der Elementaranalysen sowie der Spektren, deren wichtigste Daten in Tabelle 4 aufgeführt sind.

a: $R = Et$

b: $R = \text{CH}_3$



87a u. b

Tabelle 4 Physikalische Daten von 82, 83b, 85a, 87a, 87b

Verb.	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	Schmp. °C
<u>82</u>	3145 1720	1.11 } 1.16 } (15H;t) 1.21 } 2.38 (2H;q) 3.44 (8H;q)	79-81
<u>83b</u>	3245 1730	3.02 (12H;s) 7.33 (5H;m)	118-120
<u>85a</u>	3240 1705	1.15 (6H;t) 1.22 (6H;t) 3.45 (8H;m) 5.60 (2H;m)	179-181
<u>87a</u>	3460 1695	1.28 (6H;t) 3.47 } (20H) { (q) 3.66 } (m)	113-114
<u>87b</u>	1705 1645	3.02 (6H;s) 3.63 (16H;m)	149-150

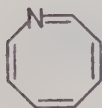
Mit Ammoniak und Anilin werden nur die Additionsprodukte 83 und 85 erhalten. Die Cyclisierung zu den Triazinonen 84 und 71 konnte nicht beobachtet werden.

Die zweifache Morpholinanlagerung zu 87a und b verläuft wahrscheinlich ähnlich der säurekatalysierten Umsetzung von 33a mit Methanol (vgl. Kap. 1.3.7.2) über das Oxidiazinon 88, das allerdings ebenso wie das Vorprodukt 86 selbst bei einem Unterschuß an Morpholin nicht gefaßt werden konnte.

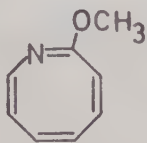
2. Achtringssysteme

2.1 Allgemeines

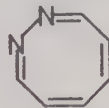
Unter dem Aspekt der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten des Cyclooctatetraens und speziell seines Isomerisierungsverhaltens ⁶⁴ zu Bicyclooctatrien ^{65,66}, Tricyclooctadien ^{67,68} oder Semibullvalen ^{69,70} sind die Bemühungen der letzten Jahre zu sehen, auch die stickstoffhaltigen Vertreter dieser Spezies zu synthetisieren. Paudler und Zeiler beschrieben wohl das erste Cyclooctatetraen mit Stickstoffatomen im Ringgerüst ⁷¹. Bis heute wurde schon eine ganze Reihe solcher achtgliedriger Aza-Annulene dargestellt ^{17,18-22,72-78}. Eine Auswahl hiervon sei im folgenden kurz vorgestellt.



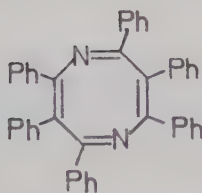
(Lit.17)



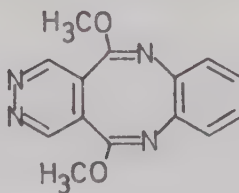
(Lit.18-20)



(Lit.21)



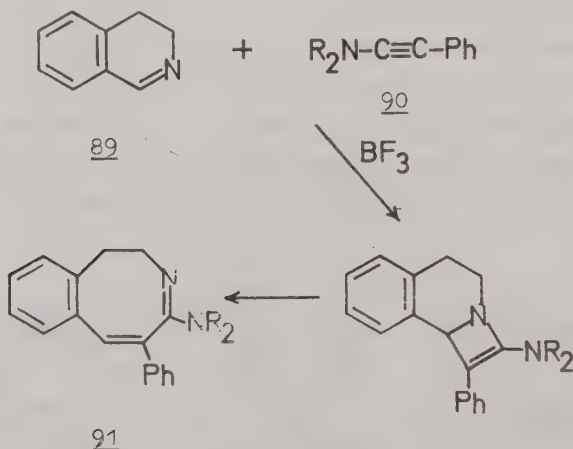
(Lit.76)



(Lit.77)

2.2 Umsetzung von Diäthylamino-propin mit Triazin

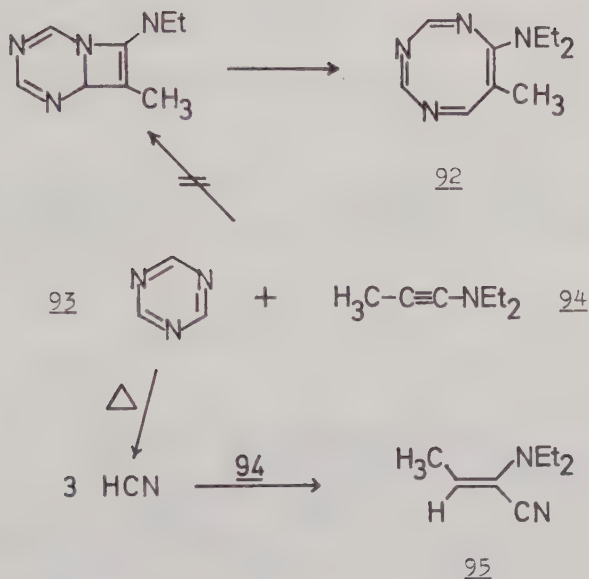
Die Cycloaddition des Inamin 90 an das Dihydrochinolin 89 führt nach anschließender Valenzisomerisierung zu dem Achtring 91 ⁷⁹.



In analoger Reaktion sollte die Umsetzung von Triazin 93 mit Diäthylamino-propin 94 schließlich das Triazocin 92 ergeben.

Erhitzte man eine Lösung beider Komponenten in absolutem Tetrahydrofuran eine Stunde lang, so trat eine tiefe Rotfärbung auf. Durch präparative Säulenchromatographie wurde in guter Ausbeute eine farblose Flüssigkeit isoliert, die als das Cyanoenamin 95 identifiziert wurde.

Im IR-Spektrum findet sich die CN-Bande bei 2220 cm^{-1} mit einer schwachen Vorbande bei 2270 cm^{-1} , sowie die Doppelbindungsbande bei 1640 cm^{-1} . Das PMR-Spektrum ($CDCl_3$) weist ein Triplet bei $\delta = 1.00$ und ein Quartett bei $\delta = 2.69$ auf, die den Protonen der Diäthylaminogruppe zuzuordnen sind. Das vinyliche Proton sowie der β -Methylrest verursachen ein Quartett bei $\delta = 6.18$ und ein Duplett bei $\delta = 1.83$ ($J = 7.5\text{ Hz}$).



Die Bildung von 95 läßt sich unter der Annahme verstehen, daß keine Cycloaddition von 94 an 93 stattfindet, sondern unter diesen Bedingungen 93 in 3 Moleküle Blausäure fragmentiert, die dann mit dem Inamin reagieren. Als interessantes Detail bleibt festzuhalten, daß diese Blausäureaddition praktisch ausschließlich das trans-Crotonitrilderivat 95 lieferte, was durch Vergleich der PMR-Daten mit den wenigen in der Literatur bekannten α -Cyano-enaminen⁸⁰⁻⁸² zweifelsfrei erwiesen ist.

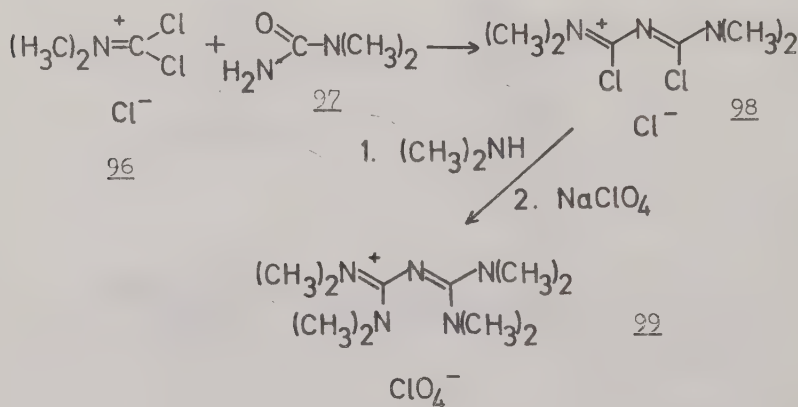
2.3 Umsetzungen des "Biuret-trichlorids" 98

2.3.1 Synthese von 98

Wie Viehe fand⁸³, lassen sich tertiäre Säureamide mit Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid sehr einfach zu Dichlor-trimethiniumsalzen umsetzen. In Anlehnung hierzu wurde durch 3stdg. Erhitzen des Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorids 96 mit N,N-Dimethylharnstoff 97 in absolutem Methylenchlorid in sehr guten Ausbeuten das "Biuret-trichlorid" 98 erhalten. Mit Dimethylamin entstand daraus

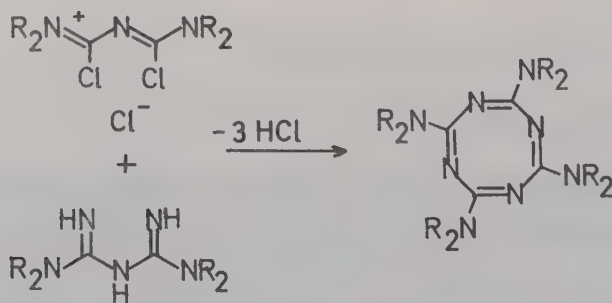
bei -20°C (nach anschließendem Anionenaustausch mit Natriumperchlorat) das Biguanidiniumsalz 99.

Unterdessen wurde von Viehe die Darstellung von 98 durch Umsetzung von 96 mit N,N-Dimethylcyanamid beschrieben ⁸⁴.

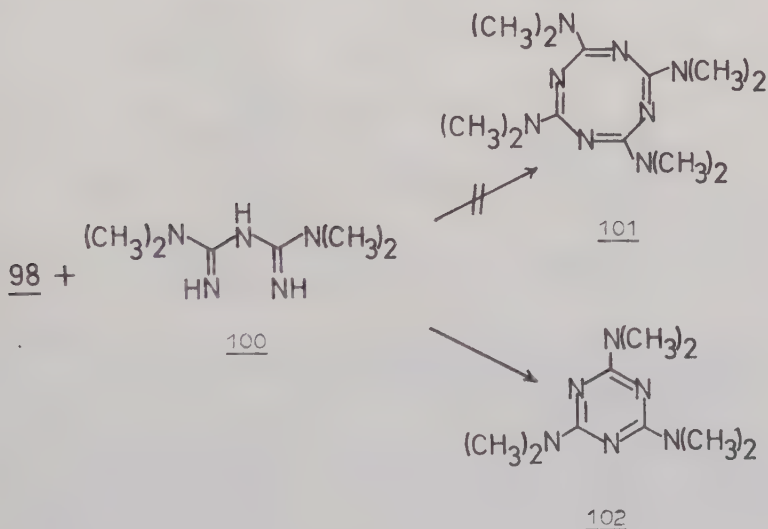


2.3.2 Umsetzung von 98 mit Biguanidin 100

98 eignet sich besonders zum Aufbau stickstoffhaltiger Heterocyclen ^{56,84}. Mit Biguaniden sollten sich auf einfache Weise bislang unbekannte Tetrazocine synthetisieren lassen.

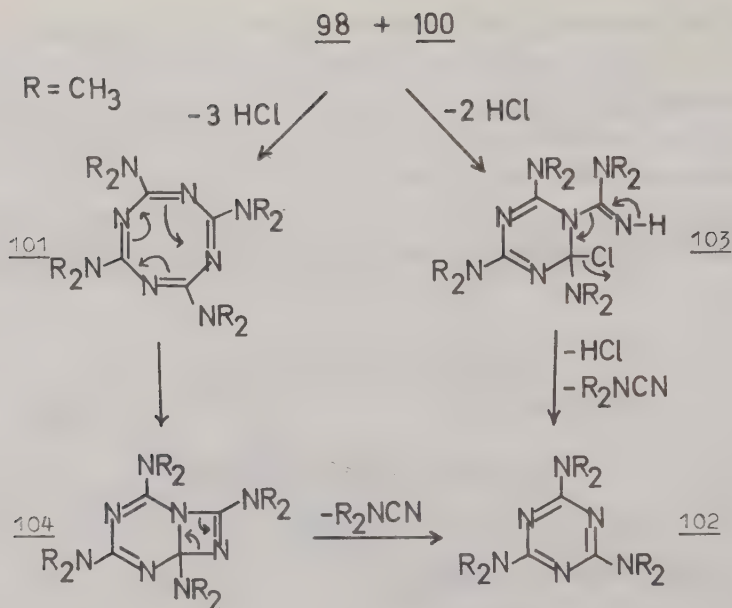


Eine Lösung des Biguanidins 100 (dargestellt nach der Methode von Hechenbleikner ³¹⁾ wurde bei -78°C zu einer Lösung von 98 in trockenem Methylenchlorid getropft. Es fiel sofort farbloses Biguanidin-hydrochlorid aus. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemperatur und Abtrennen des Niederschlags wurde an Kieselgel mit Benzol chromatografiert. Als Reaktionsprodukt konnte allerdings nicht das Tetrazocin 101, sondern einzig das Melamin 102 isoliert werden. Die Identifizierung von 102 gelang durch Vergleich der Schmelzpunkte und spektralen Daten mit einer unabhängig synthetisierten Probe ⁸⁵.



2.3.3 Zum Reaktionsmechanismus

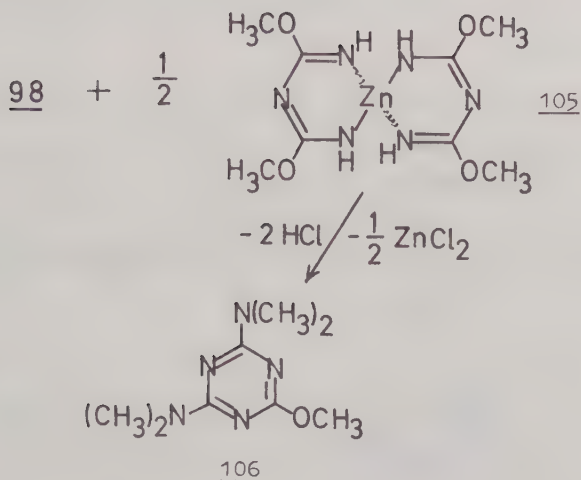
Die Bildung von 102 kann auf zwei Weisen erklärt werden. Reaktion von 98 mit den endständigen Iminogruppen des Biguanidins 100 ließe das Tetrazocin 101 entstehen, das über die bicyclische Form 104 ein Äquivalent Cyanamid abspalten und so das Endprodukt 102 liefern könnte. Eine Alternative hierzu wäre die Ausbildung des Sechsrings 103 durch Reaktion von 98 mit den Zentren 1 und 3 von 100 und eine nachfolgende Abspaltung von Chlorwasserstoff und Cyanamid aus 103.



2.3.4 Umsetzung von 98 mit dem Zink-bis-(imino-bis-carbaminsäuremethylester) (105)

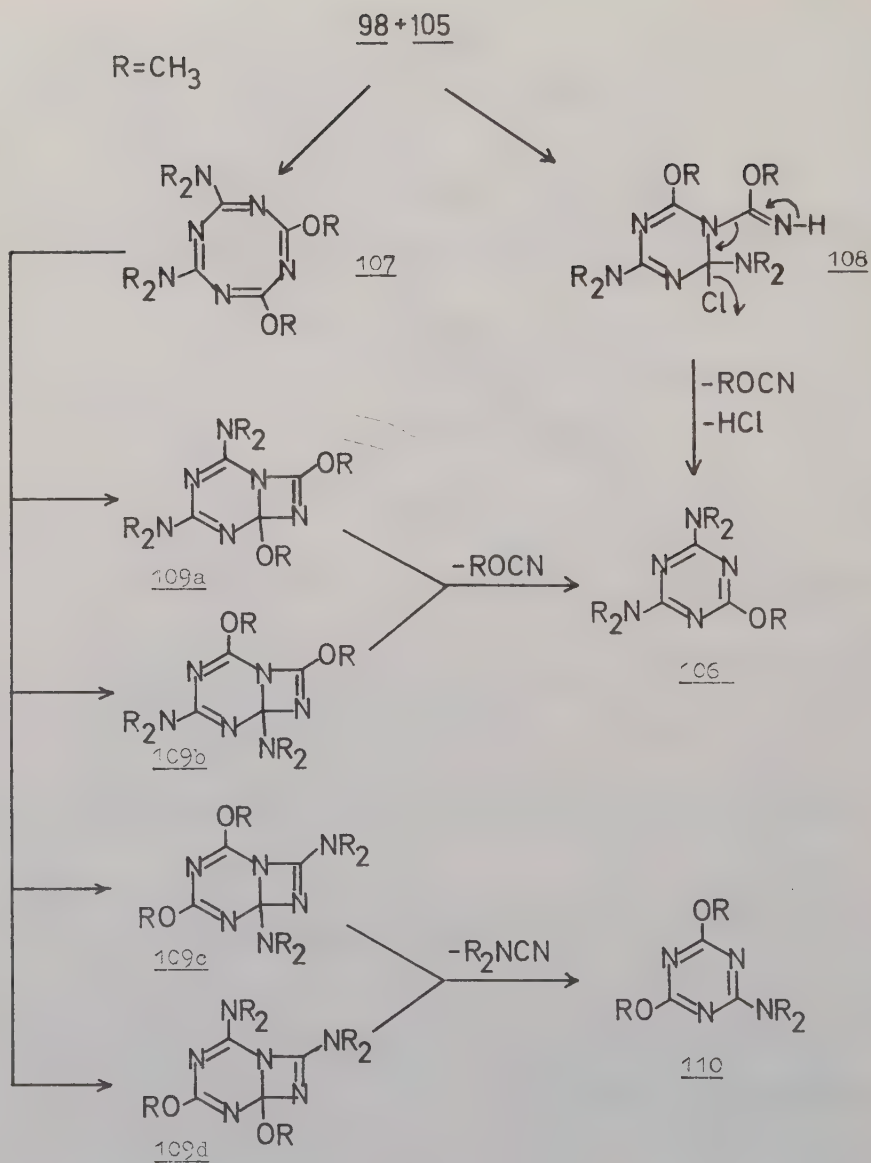
Um eine Aussage über den tatsächlichen Reaktionsverlauf machen zu können, wurde 98 mit dem Zinkkomplex 105, der durch Erhitzen von Natrium-dicyanamid mit Zinkchlorid in wasserfreiem Methanol erhalten wird ⁸⁶, umgesetzt. Bei Raumtemperatur und stärker dann beim Erwärmen beider Komponenten in Methylenchlorid fiel Zinkchlorid als farbloser Niederschlag aus. Nach etwa 2 Stdn. wurde zur völligen Chlorwasserstoffbindung Triäthylamin im Überschuß zugegeben.

Ein Massenspektrum der vom gesamten Niederschlag abgetrennten Lösung zeigte als höchste Linie bei $m/e = 197$ das Molekülion des Triazins 106. Das PMR-Spektrum ($CDCl_3$) des nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebenen leicht gelblichen Öls wies 3 Singulets bei $\delta = 3.12, 3.83$ und 3.95 im Verhältnis $4:1:1$ auf. Säulenchromatographische Reinigung des Öls lieferte das Triazin 106 in über 70% Ausbeute.



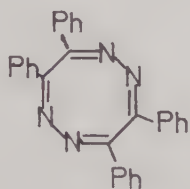
Die Charakterisierung von 106 gelang über das PMR-Spektrum (2 Singulett bei $\delta = 3.12$ und 3.83 im Verhältnis $4:1$) und IR-spektroskopischen Vergleich mit einer unabhängig hergestellten Probe ⁸⁷. Das dritte Signal bei $\delta = 3.95$ im PMR-Spektrum des öligen Rohprodukts läßt sich somit zwanglos dem neben 106 durch Abspaltung gebildeten Cyansäuremethylester zuordnen. Da jedoch im IR-Spektrum des Rohprodukts im Dreifachbindungsbereich keine Bande zu beobachten war, muß man annehmen, daß der Cyansäuremethylester unter den basischen Reaktionsbedingungen rasch trimerisiert.

Der Befund, daß als einziges Umsetzungsprodukt in guten Ausbeuten das Triazin 106 isoliert wurde, spricht nun sehr für einen Reaktionsablauf über den Sechsring 108. Wäre primär ein Ringschluß zum Tetrazocin 107 erfolgt, so sollte man Valenzisomerisierungsreaktionen zu den Bicyclen 109a - d in etwa vergleichbarem Umfang erwarten. Somit müßte aber auch das Triazin 110 bei der Reaktion mit anfallen, was aber nicht beobachtet werden konnte.

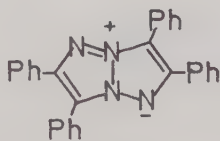


2.4 Photochemisches Verhalten der 2,3,4,5-Tetraaryl-1,3a,4,6a-tetrazapentalene

Schon 1953 berichtete Metzke von der Darstellung des Tetraphenyl-tetrazacycloocta-tetraens 111 ⁸⁸. Auch Schlesinger, der weitere Vertreter dieser Verbindungen synthetisierte ⁸⁹, hielt die Achtringstruktur für erwiesen. Erst Jahre später wurde durch genauere Untersuchungen von Brufani ⁹⁰ und Pflieger ⁹¹ gezeigt, daß es sich bei diesen Substanzen um Tetrazapentalene handelte. Das vermeintliche 111 hatte also in Wahrheit die Struktur 112.

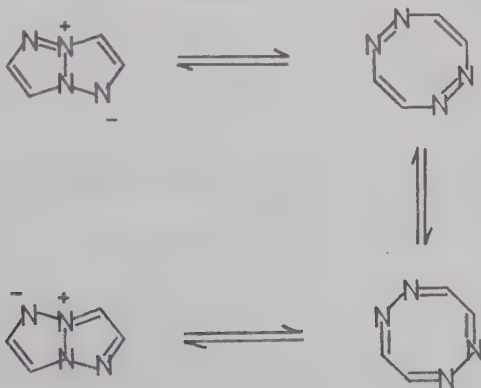


111

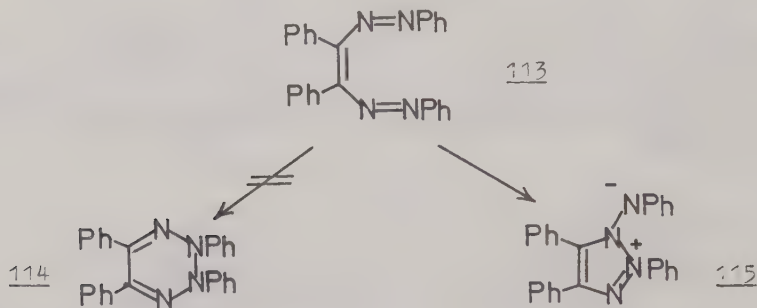


112

Zumindest theoretisch lassen sich Gleichgewichte zwischen dem Azapentalentyp und dem Azacyclooctatetraentyp formulieren ^{92,93}. Wohl wegen der enormen thermischen Stabilität der Bicyclen konnten die isomeren Monocyclen bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden. Carboni und Mitarbeiter fordern, daß die monocyclischen Formen thermisch spontan in die bicyclischen übergehen sollten ⁹².



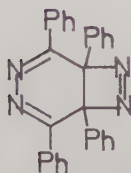
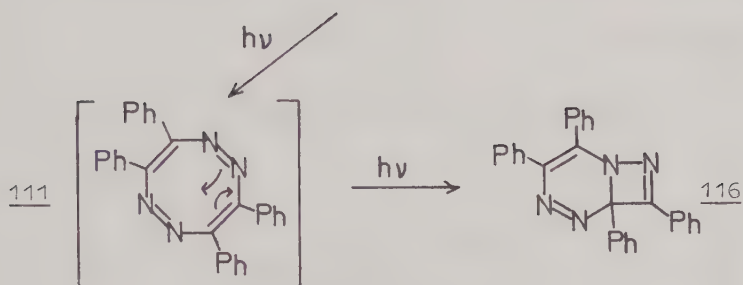
Neuerdings wurden noch weitere Beispiele solcher "Aza-Hexatrien"-Umlagerungen in Fünfringe beschrieben⁹⁴. So isomerisiert beispielsweise das Trien 113 nicht zu dem Tetrazinderivat 114, sondern zu dem Betain 115^{94b}.



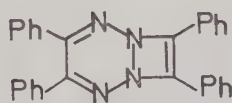
2.4.1 Belichtung des Tetrazapentalens 112

Die folgenden Versuche waren nun darauf ausgerichtet, photochemisch die Ringöffnung von 112 zum Tetrazocinsystem 111 zu erzwingen. Zu diesem Zweck wurde eine Suspension von 112 in Aceton bei Raumtemperatur mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt. Während der Belichtungsdauer ging 112 langsam in Lösung, die Reaktionsmischung färbte sich schwach gelb. Nach 3 Std. ließ sich dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. Ein direkt von der Dünnschichtplatte angefertigtes Massenspektrum des bei der Reaktion entstandenen Hauptprodukts zeigte die Massenlinie des Moleküliions bei $m/e = 412$ und ein völlig anderes Abbauschema wie das des Ausgangsprodukts (s. Abb. 4 u. 5). Es war also eine strukturisomere Verbindung gebildet worden, die nach zweifacher chromatographischer Reinigung als farbloser Feststoff isoliert werden konnte. Die Elementaranalyse bestätigte nochmals die Summenformel $C_{28}H_{20}N_4$. Die Auswertung der physikalischen Daten (s. Tabelle 5) deutet auf die Bildung des Bicyclus 116 hin.

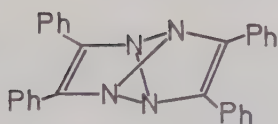
112



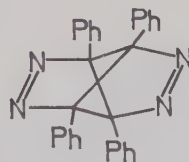
116 A



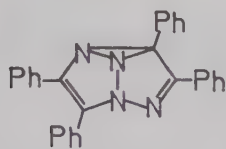
116 B



117 A

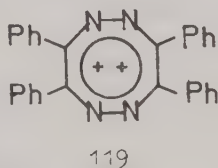


117 B



118

1) Massenspektrum: Die Massenlinie des Moleküls erscheint bei $m/e = 412$. Der günstigste Zerfall erfolgt unter Abspaltung von Benzonitril ($m/e = 309$), was auch durch einen metastabilen Peak bei $m/e = 231,75$ angezeigt wird. Weiterhin wird die Abspaltung von Stickstoff beobachtet ($m/e = 384$). Die intensitätsmäßig drittstärkste Massenslinie bei $m/e = 206$ läßt sich zwanglos durch das Auftreten des "aromatischen" Dikations 119 erklären.

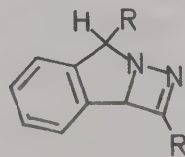
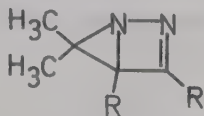


Dieses Abbauschema läßt sich recht gut mit dem Strukturvorschlag 116 vereinbaren. Burgess ⁷⁶ und Trost ²³ fanden ganz ähnliche Abbaumechanismen beim monocyclischen 1,5- bzw. 1,2-Diazocin. Daher dürfen Strukturen wie 111 oder auch 116 A - 118 allein auf Grund des Massenspektrums nicht ausgeschlossen werden, da sich derartige Verbindungen erst unter den Meßbedingungen in 116 umwandeln könnten.

2) UV-Spektrum: Das in Chloroform aufgenommene UV-Spektrum zeigt die längstwellige Absorption bei 247,5 nm ($\epsilon = 34400$) mit einer Schulter bei 320 nm ($\epsilon = 1900$). Cis-Stilben absorbiert vergleichsweise bei 276 nm.

Im Gegensatz hierzu weist das planare Ausgangsprodukt 112 eine längstwellige Bande bei 336 nm ($\epsilon = 17400$) in Benzol auf.

3) IR-Spektrum: Im Doppelbindungsbereich findet sich eine Bande bei 1602 cm^{-1} . Dies steht in Einklang mit den C=N-Absorptionen in den vergleichbar strukturierten Verbindungen 120 und 121 ^{95,96}.



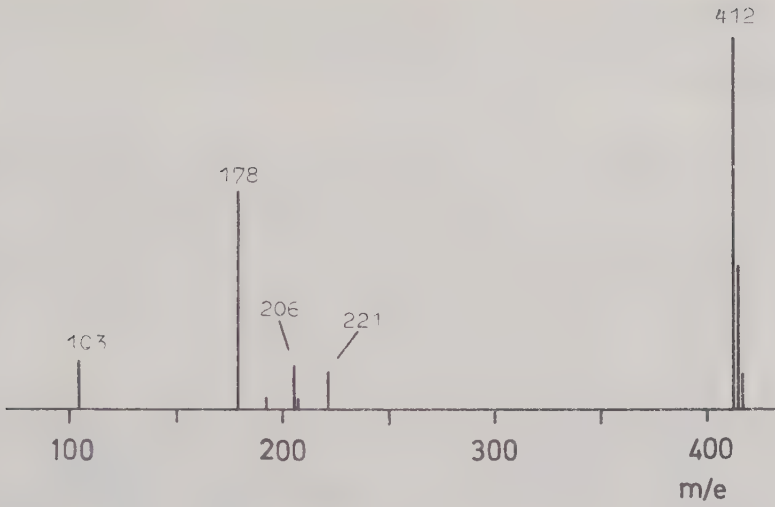


Abbildung 4 Massenspektrum von 112

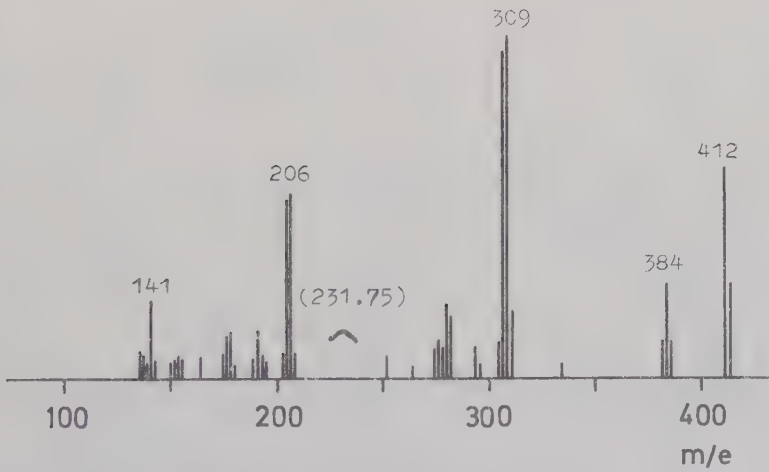


Abbildung 5 Massenspektrum von 116

- 4) ^1H -NMR-Spektrum: Das in CDCl_3 gemessene PMR-Spektrum ist nur wenig aussagekräftig. Die Phenylprotonen liefern Multipletts bei $\delta = 7.45$ und 8.13 . Das Verhältnis der Signalflächen zueinander ist in etwa 9:1.
- 5) ^{13}C -NMR-Spektrum: ^{+) Neben der nur schwierig zu interpretierenden Ansammlung von Signalen zwischen $\delta = 127.1$ und 122.3 , die den übrigen ungesättigten Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind, weist das in CDCl_3 aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Abb. 6) zwei weitere Signale bei $\delta = 57.8$ und $\delta = 165.1$ auf. Sie lassen sich zwanglos dem gesättigten bzw. dem ungesättigten C-Atom des Diazetinrings in 116 zuordnen.}

Tabelle 5 Physikalische Daten von 116

Schmp. $^{\circ}\text{C}$	IR (KBr) cm^{-1}	NMR (CDCl_3) δ (ppm)	UV (CHCl_3) λ_{max} nm (ϵ)
220-221	1602 1592 1572 1558	^1H	
		7.45 (18H; m)	
		8.13 (2H; m)	
		^{13}C :	247.5 (34400)
		165.1 145.4	320
		137.1 135.8	(1900)
		134.1 130.9	(Schulter)
		129.4 128.5	
		126.3 122.3	
		57.8	

^{+) Herrn Dr. W. Bremser danke ich herzlich für die Aufnahme und Interpretation des ^{13}C -NMR-Spektrums.}

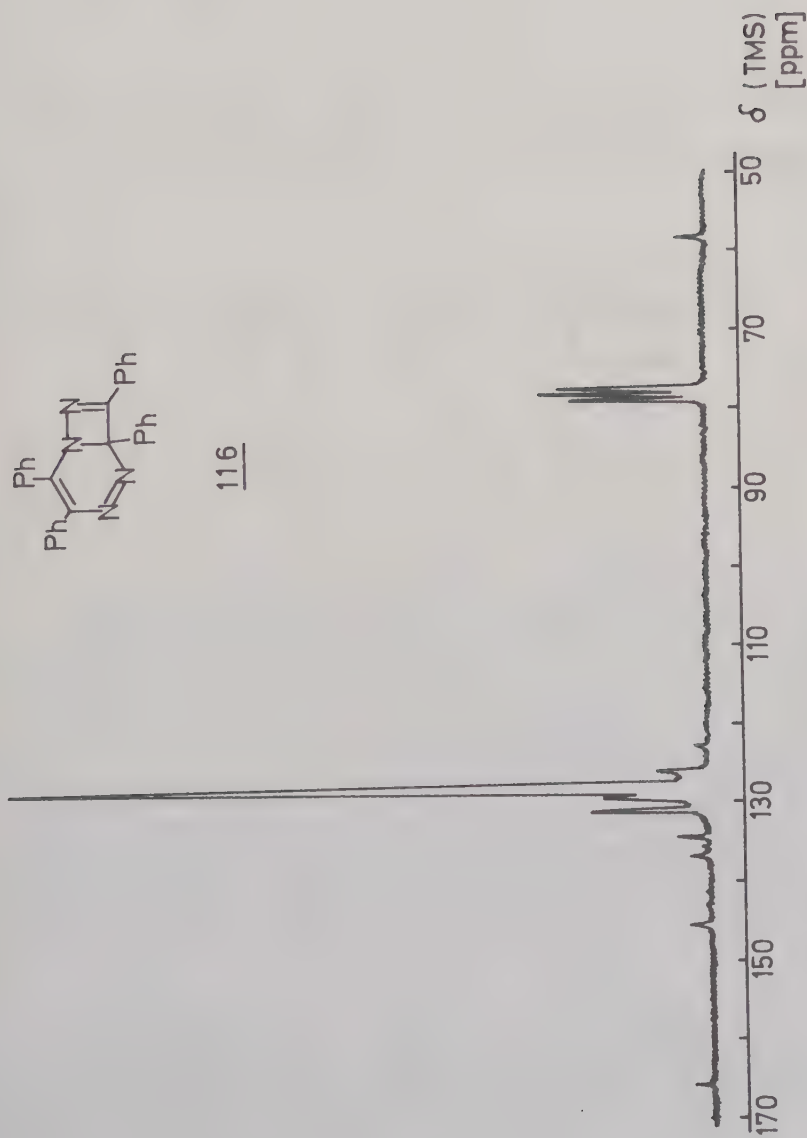
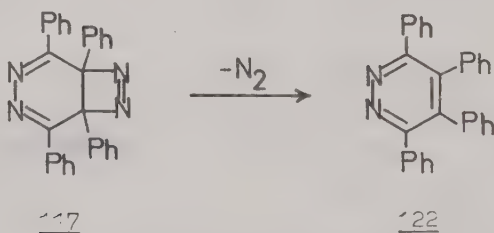


Abbildung 6 Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektrum (22.63 MHz) von 116 in CDCl_3
(chemische Verschiebungen δ [ppm] relativ zu internem Tetramethylsilan)

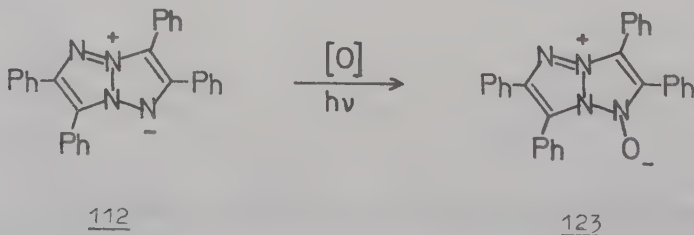
Durch präparative Dickschichtchromatographie konnten zwei weitere bei der Belichtung von 112 in geringer Menge anfallende Substanzen aus der Reaktionslösung abgetrennt werden.

Dabei handelt es sich einmal um das Tetraphenylpyridazin 122, das möglicherweise über den Bicyclus 116A nach Stickstoffverlust gebildet worden war. Die Struktur von 122 konnte durch Substanzvergleich mit einer unabhängig synthetisierten Probe ⁹⁷ gesichert werden.



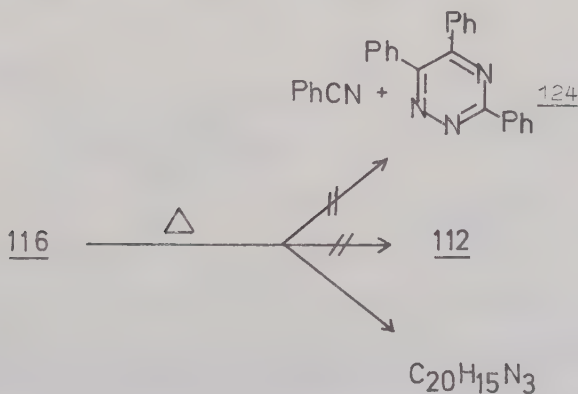
Dem zweiten, gelb gefärbten Produkt kann massenspektrometrisch das Molekulargewicht 428 zugeordnet werden. Die Elementaranalyse führt zu der Summenformel $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$. Auf Grund des ziemlich ähnlichen massenspektroskopischen Abbaus wie 112, sowie einer mittelstarken IR-Bande bei 1230 cm^{-1} , wie sie für N-Oxyde typisch ist ⁹⁸, scheint es sich um die Substanz 123 zu handeln.

123 wurde wohl durch in der Bestrahlungslösung noch vorhandenen Restsauerstoff gebildet. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß nach längerem Entgasen der Reaktionsmischung mit Stickstoff sich die Bildung von 123 stark zurückdrängen ließ. Versuche, 123 durch Behandeln von 112 mit m-Chlorperbenzoesäure oder tert.-Butylperoxyd zu gewinnen, schlugen allerdings fehl.



Die Bildung des Triazins 124 durch Abspaltung von Benzonitril aus 116 konnte weder photochemisch noch thermisch erreicht werden. 116 blieb bis zu seinem Zersetzungspunkt unverändert und schmolz dann zu einer orangeroten sirupösen Masse zusammen. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigte, daß mindestens vier Zersetzungsprodukte entstanden waren. Einer gelbgefärbten Substanz konnte massenspektrometrisch das Molekulargewicht 297 zugeordnet werden, was einer Summenformel $C_{20}H_{15}N_3$ entspräche. Die Rückumwandlung von 116 in 112 konnte in keinem Fall beobachtet werden.

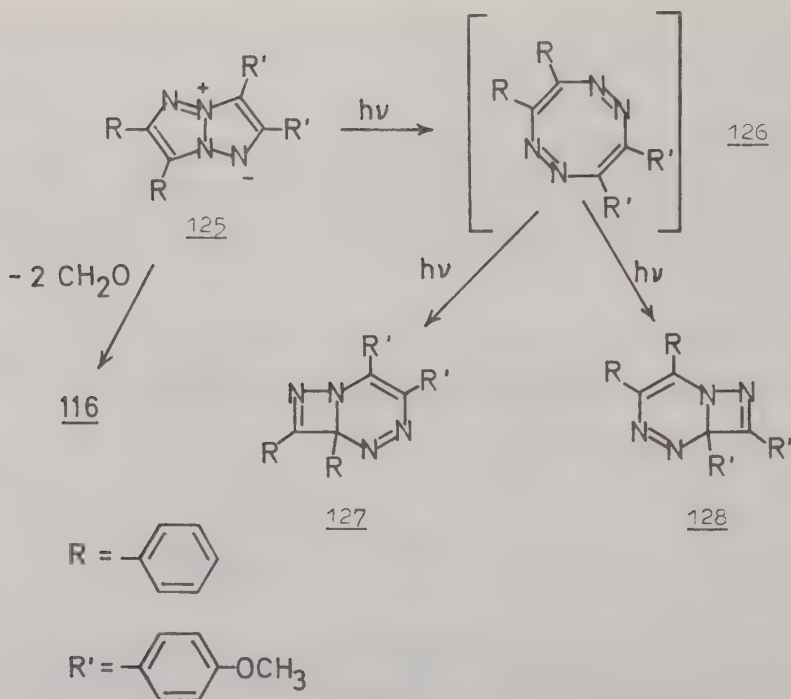
Zugabe von Perchlorsäure zu 116 führte selbst bei $-78^{\circ}C$ zu rascher Schwarzfärbung des Reaktionsgemischs. Hierbei konnte kein definiertes Produkt isoliert werden.



Wurde 112 bei $-60^{\circ}C$ in Methylenchlorid bestrahlt, so erhielt man nach etwa 3 Stdn. eine orangegefärbte Lösung. Die Aufarbeitung zeigte, daß wieder hauptsächlich 116 — allerdings in geringerer Ausbeute — entstanden war.

2.4.2 Belichtung des Tetrazapentalens 125

Komplexer als 112 reagierte das analog hergestellte⁸⁹ Tetrazapentalen 125 bei der Belichtung. In Milligrammmengen konnten chromatographisch zwei Produkte abgetrennt und nachgewiesen werden. Durch zweimaligen Verlust von Formaldehyd war wiederum 116 entstanden. Daneben erhielt man einen farblosen Feststoff, der sich zwischen $167^{\circ}C$ und $172^{\circ}C$ zersetzte.

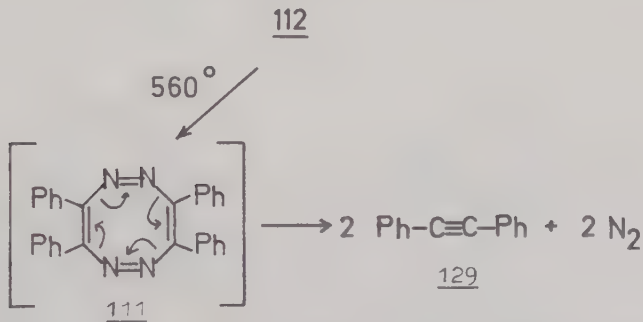


Auf Grund des Massenspektrums kann geschlossen werden, daß es sich hierbei um ein Gemisch der beiden isomeren Verbindungen 127 und 128 handelt. So erscheint die Molekülmassenlinie bei $m/e = 472$. Der bevorzugte Zerfall wird durch die Abspaltung von Benzonitril ($m/e = 369$) und p-Methoxybenzonitril ($m/e = 339$) gekennzeichnet. Für beide Fragmentierungen findet man die metastabilen Peaks bei 288,48 bzw. 243,48.

Im IR-Spektrum des Isomerengemischs wird die C-N-Doppelbindungsbande ebenfalls bei 1602 cm^{-1} beobachtet. Die beiden Verbindungen 127 und 128, die wahrscheinlich über dasselbe Tetrazocin 126 gebildet wurden, konnten chromatographisch nicht getrennt werden.

2.4.3 Kurzzeitpyrolyse des Tetrazapentalens 112

Die Pyrolyse von 112 wurde unter analogen Bedingungen wie bei 33c (vgl. Kap. 1.3.5.1) durchgeführt. Es bildete sich ein farbloser Belag auf der Kühlfalle, der bei -78°C in Methylenchlorid gelöst wurde. Die dünnschichtchromatographische Analyse zeigte, daß sich in großer Reinheit ein einziges Produkt gebildet hatte, das massenspektrometrisch (Molekülion bei $m/e = 178$) und durch Schmelzpunktvergleich mit einer unabhängig hergestellten Probe ⁹⁹ als das Diphenylacetylen 129 identifiziert wurde.

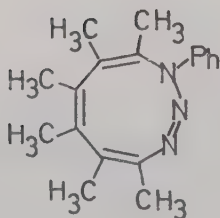
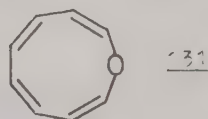
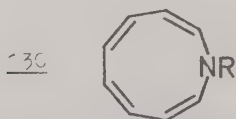


Die Bildung von 129 ist leicht verständlich, wenn man intermediär die Ringöffnung zum Tetrazocin 111 annimmt, das dann allerdings unter der hohen thermischen Belastung spontan in 129 und Stickstoff fragmentiert.

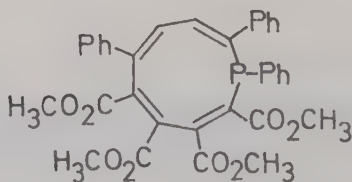
3. Neunringsysteme

3.1 Allgemeines

Neungliedrige Annulene fanden in den letzten Jahren besonderes Interesse. So wurde beispielsweise die Chemie des Azonins 130 und des Oxonins 131 ausführlich untersucht ¹⁰⁰⁻¹⁰⁷. Wie man fand, besitzen diese Verbindungen teilweise schwach ausgeprägten aromatischen Charakter und zeigen hohe Bereitschaft zu Valenzisomerisierungen. Paquette und Mitarbeiter beschrieben in 132 einen Vertreter der bis dahin unbekannten Triazonine ¹⁰⁸. Das Phosphonin 133 wurde von Waite und Tebby untersucht ¹⁰⁹.



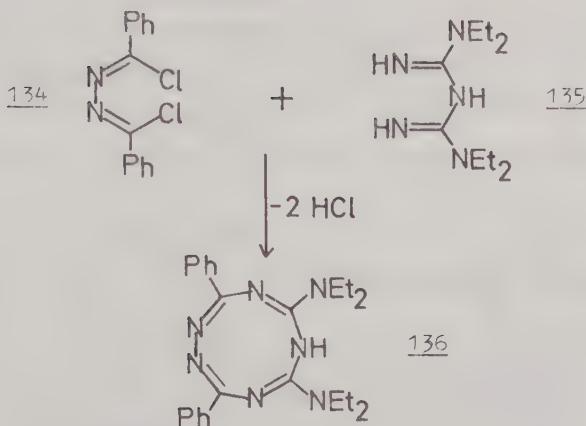
132



133

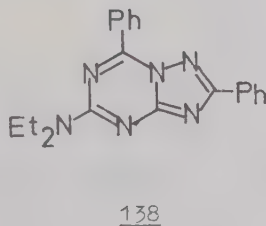
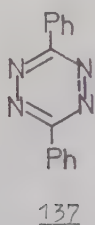
3.2 Ein Pentazonin als Zwischenprodukt

Die Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid 134 ¹¹⁰ mit dem Biguanidin 135 ³¹ sollte unter zweifacher Chlorwasserstoffabspaltung zu dem Pentazonin 136 führen.



134 wurde zusammen mit 135 in absolutem Toluol gelöst. Beim Erhitzen begann sich unlösliches Biguanidinhydrochlorid abzuscheiden. Nach 24 Stdn. konnte aus der tief-roten Reaktionsmischung durch Säulenchromatographie neben etwas Diphenyltetrazin 137 als Hauptprodukt das Triazolo-triazin 138 isoliert werden.

137 wurde durch Mischschmelzprobe und IR-spektroskopischen Vergleich mit einer unabhängig synthetisierten Probe ¹¹⁰ identifiziert. Die Struktur von 138 ließ sich an



Hand der spektralen Daten nicht eindeutig festlegen. Die Molgewichtsbestimmung und die Elementaranalyse führten zu der Summenformel C₂₀H₂₀N₆. 138 war also aus den Ausgangsprodukten unter Verlust von Diäthylamin entstanden, ein Befund, der auch durch die Intensitäten der Signalfächen des PMR-Spektrums gestützt wurde.

Hier finden sich ein Triplet bei $\delta = 1.29$ und ein Quartett bei $\delta = 3.81$, die den Protonen der Diäthylaminogruppe entsprechen, sowie vier Multipletts bei $\delta = 7.25, 8.15, 8.42$ und 8.87 der Protonen der beiden Phenylringe. 138 hat eine längstwellige UV-Absorption bei 370 nm ($\epsilon = 5350$); (physikalische Daten s. Tab. 6).

Den endgültigen Beweis für die Struktur lieferte schließlich eine Röntgenstrukturanalyse ¹¹¹.

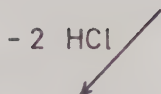
3.2.1 Zum Reaktionsmechanismus

Die beiden Endprodukte 137 und 138 lassen sich zwanglos erklären, wenn man im ersten Schritt die Bildung des Pentazonins 136 annimmt. Intramolekulare Cycloaddition der beiden Guanidindoppelbindungen liefert den Tricyclus 140, der in 137 und das Azirin 142 spaltet. Prinzipiell ist für dieses stark polarisierte System auch ein über mehrere dipolare Stufen führender Reaktionsablauf nicht auszuschließen. 142 konnte nicht gefunden werden, was auf Grund der Instabilität der 1-H-Azirine als antiaromatische Systeme ¹¹² und der daraus resultierenden enormen Reaktivität nicht verwunderlich ist.

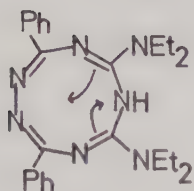
Durch Prototropie vermag 136 in die tautomere Form 139 überzugehen, aus der durch electrocyclischen Ringschluß 141 entsteht. Diese Reaktion hat ihre Analogie in Isomerisierungen, die auch bei dem Azonin 130 und dem Oxonin 131 beobachtet wurden ¹⁰⁰⁻¹⁰⁷. 141 stabilisiert sich endlich durch Abspaltung von Diäthylamin unter Ausbildung des aromatischen Endprodukts 138.

Tabelle 6 Physikalische Daten von 138

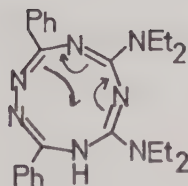
Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	UV (CHCl ₃) λ_{max} nm (ϵ)
156-158		1.29 (6H;t)	
	3048	3.81 (4H;q)	370
	2981	7.52	(5350)
	1620	8.15 (10H;m)	252.5
	1555	8.42	(53500)
		8.87	



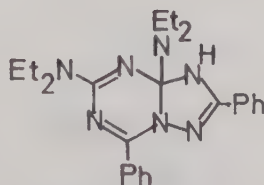
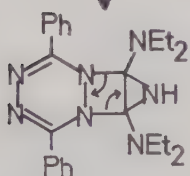
136



139



140

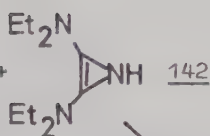


141



137

+

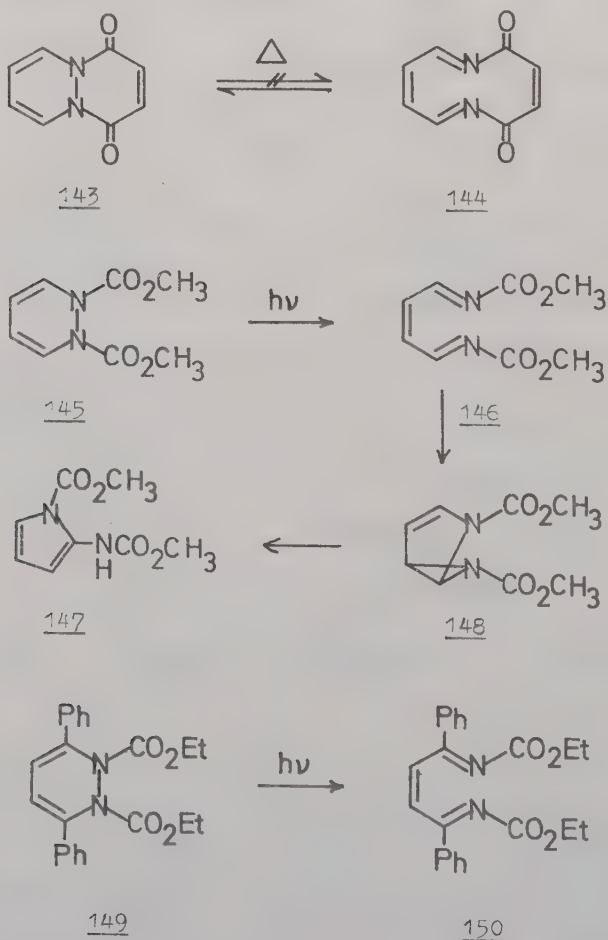


Zersetzungsprodukte

138

3.3 Photochemisches Verhalten des Triazolo-pyridazin-dions 154

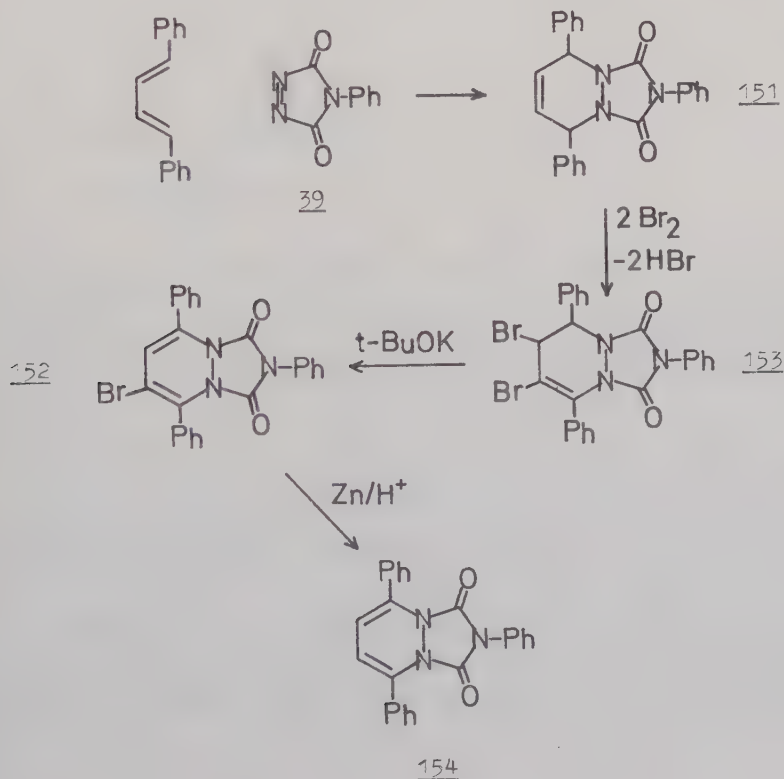
Japanische Autoren, die Valenzisomerisierungsreaktionen des Pyridazinderivats 143 untersuchten, konnten keine thermische Ringöffnung zu dem Monocyclus 144 beobachten ¹¹³. Andererseits gelingt es aber, die Verbindungen 145 und 149 photochemisch in die Triene 146 und 150 umzuwandeln. 150 läßt sich direkt fassen ¹¹⁴, 146 hingegen reagiert über den Bicyclus 148 zu dem Pyrrol 147 weiter ¹¹⁵.



3.3.1 Synthese von 154

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse wurde nun das Triazolo-pyridazin-dion 154 über folgende Stufen synthetisiert und sein photochemisches Verhalten untersucht.

Cycloaddition des Triazolindions 39 an 1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) ¹¹⁶ ergab den Bicyclus 151. Dessen Bromierung in siedendem Chloroform führte etwas unerwartet zu 153, aus dem nach Dehydrobromierung mit K.-tert. Butanolat 152 gewonnen wurde. Reduktive Entfernung des Broms mit Zink in Äthanol/Eisessig lieferte schließlich das gewünschte Endprodukt 154.



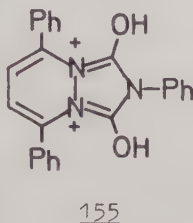
Die Strukturen aller Verbindungen konnten durch Elementaranalysen und die physikalischen Daten, die in der Tabelle 7 wiedergegeben sind, gesichert werden. Das PMR-Spektrum von 154 weist neben dem Multiplett der Phenylprotonen bei $\delta = 7.38$ ein von den olefinischen Wasserstoffatomen verursachtes scharfes Singulett bei $\delta = 5.45$ auf. Seine chemische Verschiebung deutet auf keine nennenswerte Entschrimung durch Ringstromeffekte hin, obgleich 154 formal als aromatisches 10π -Elektronensystem angesehen werden kann.

Tabelle 7 Physikalische Daten von 151, 152, 153 u. 154

Verb.	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)	Schmp. °C
<u>151</u>	1776 1698 1497 1410	5.57 (2H; d, 1.5Hz) 6.02 (2H; d; 1.5Hz) 7.44 (15H; m)	153-154
<u>152</u>	1757 1712 1405	5.64 (1H; s) 7.40 (15H; m)	185-186
<u>153</u>	1783 1724 1500 1415	5.28 (2H) (d; 1.5Hz) 6.08 (2H) 7.40 (15H; m)	182-183
<u>154</u>	1730 1500 1405	5.45 (1H; s) 7.38 (15H; m)	184 (Zersetz.)

3.3.2 Protonierung von 154

Interessant verläuft die Protonierung von 154. Bei dem in Trifluoressigsäure gemessenen PMR-Spektrum liegen die olefinischen Protonensignale im Bereich des nun stark verbreiterten Phenylmultipletts. Durch Zusatz von Wasser ließ sich 154 unverändert wiedergewinnen. Wahrscheinlich ist durch den Säurezusatz das Dikation 155 entstanden.



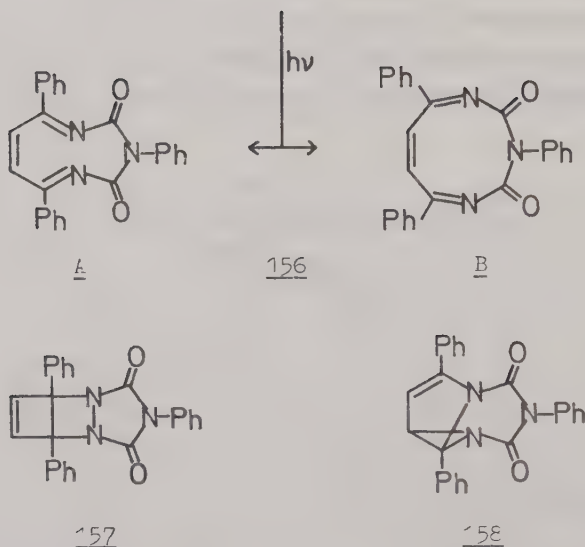
3.3.3 Belichtung von 154

Bestrahlen von 154 in Methylenchlorid bei Raumtemperatur unter Vorsatz eines Duranglasfilters führte innerhalb 30 Min. zur völligen Entfärbung der Reaktionslösung. Chromatographisch ließ sich in etwa 60% Ausbeute ein farbloser Feststoff isolieren, dem auf Grund der spektralen Daten die Struktur des Triazonindions 156 zugeordnet werden muß.

Das Molekülion im Massenspektrum bei $m/e = 379$ weist 156 als eine zum Ausgangsprodukt isomere Verbindung aus. Hierfür spricht auch die osmometrische Molgewichtsbestimmung ($MG = 400$). Im IR-Spektrum wird neben der Carbonylbande bei 1730 cm^{-1} eine starke Bande bei 1683 cm^{-1} gefunden, die der $C=N$ -Schwingung zugeordnet werden kann. Die $C=N$ -Bande in 150 erscheint vergleichsweise bei 1650 cm^{-1} ¹¹⁴. Im 100 MHz PMR-Spektrum findet man das verbreiterte Singulett der olefinischen Protonen bei $\delta = 6.93$ neben dem ebenfalls stark verbreiterten Multiplett der Phenylwasserstoffe bei $\delta = 7.30$. Das in $CDCl_3$ gemessene ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt Abbildung 7. ⁺)

⁺) Herrn Dr. K.-H. Pook danke ich herzlich für die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums.

154



Da nur Absorptionen ungesättigter Kohlenstoffe beobachtet werden ($\delta \geq 106.14$), scheiden die Strukturen 157 und 158 aus.

Bemerkenswerterweise ist die längstwellige UV-Bande von 156 bei 255 nm gegenüber der des Ausgangsprodukts bei 396 nm stark hypsochrom verschoben.

Auf Grund der spektralen Daten, die in Tabelle 7a wiedergegeben sind, kann allerdings keine Aussage darüber gemacht werden, ob 156 die Konfiguration 156 A oder 156 B besitzt.

Ein chemischer Hinweis auf die Bildung des Triazonindions 156 ist letztlich auch der Nachweis von cis-Dibenzoyläthylen, das durch Hydrolyse von 156 in einer wäßrigen Mischung aus Schwefelsäure in Tetrahydrofuran erhalten wird.

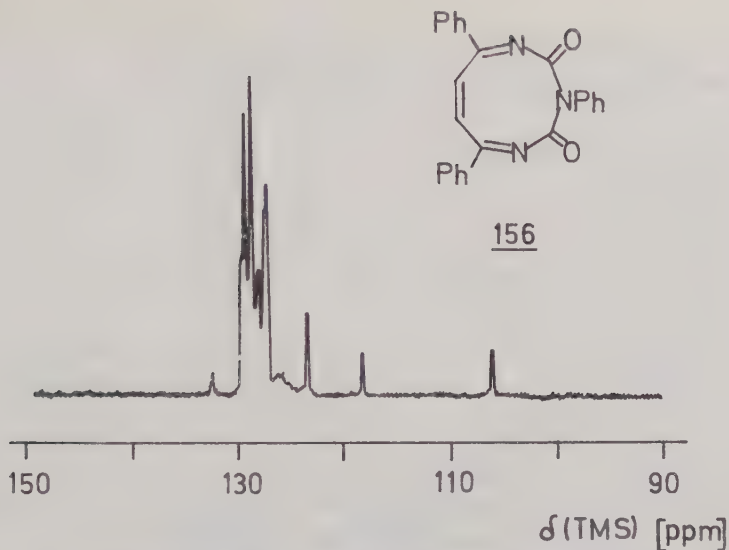
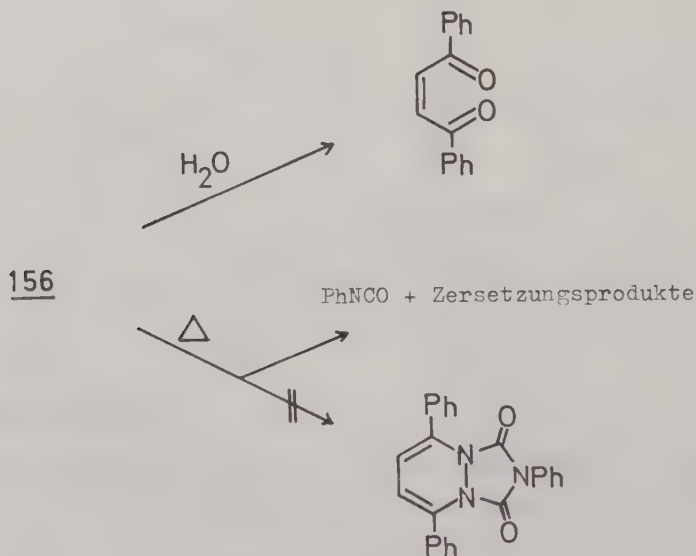


Abbildung 7 ^{13}C -NMR-Spektrum (25.2 MHz) von 156 in CDCl_3 (chemische Verschiebungen δ [ppm] relativ zu internem Tetramethylsilan)

Tabelle 7a Physikalische Daten von 156

Schmp. $^{\circ}\text{C}$	IR (KBr) cm^{-1}	^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm)	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm) (ϵ)
133 (Zers.)		132.14 129.44	255
	1730	129.24 129.11	(9000)
	1683	128.64 127.92	
	1602	127.46 127.33	
	1575	126.29 125.99	
	1441	123.86 118.12	
		106.14	

Es gelingt nicht, 156 thermisch in 154 zurückzuwandeln, da schon bei Raumtemperatur Zersetzung in Phenylisocyanat und weitere Abbauprodukte eintritt.



3.3.4 HMO-Betrachtung der Verbindungen 154 und 156 ⁺⁾

Die Daten des PMR- und UV-Spektrums stehen mit einer von H.U. Wagner durchgeführten HMO-Rechnung in gutem Einklang ¹¹⁷. Wie in Abbildung 8 dargelegt ändert sich die π -Ladungsdichte von $-0,048$ in 154 nach $+0,105$ in 156, was mit der Verschiebung des PMR-Signals der olefinischen Protonen von $\delta = 5,45$ in 154 nach $\delta = 6,93$ in 156 vereinbar ist. Die hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorption in den UV-Spektren (396 nm bei 154 bzw. 255 nm bei 156) findet ihre Bestätigung in einem Anwachsen der Energiedifferenzen zwischen LUMO und HOMO von $0,599 \beta$ auf $0,703 \beta$.

⁺⁾ Herrn Dr. H.U. Wagner danke ich herzlich für die Durchführung der HMO-Berechnungen.

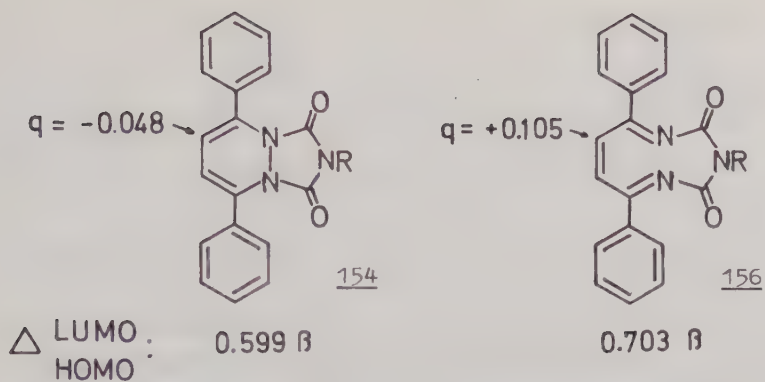


Abbildung 8 HMO-Rechnung der π -Ladungsdichten q und der Energiedifferenzen (LUMO/HOMO) in 154 und 156 mit Standardparametern
 $(\alpha_{\dot{\text{N}}} = \alpha + 1.5\beta, \alpha_{\dot{\text{N}}} = \alpha + 0.5\beta, \alpha_{\dot{\text{O}}} = \alpha + 1.0\beta, \beta_{\text{C}-\dot{\text{N}}} = 0.8\beta,$
 $\beta_{\text{C}-\dot{\text{N}}} = 1.0\beta, \beta_{\text{C}-\dot{\text{O}}} = 1.0\beta, \beta_{\dot{\text{N}}-\dot{\text{N}}} = 0.8\beta).$

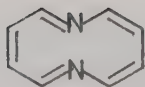
4 Zehnringsysteme

4.1 Allgemeines

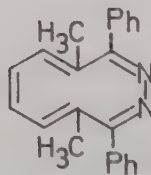
Die Chemie der [10] Annulene — wenn auch nur der überbrückten Vertreter — ist vor allem durch die Arbeiten von Vogel und Mitarbeiter erschlossen worden ¹¹⁸. Das unsubstituierte Cyclodekapentaen 159 wurde als Zwischenstufe bei cis-trans-Isomerisierungen von Dihydronaphthalin diskutiert und spektroskopisch nachgewiesen ^{119,120}. Wenngleich Überlegungen von Trost und Maier ¹²¹ zufolge der Einbau von Stickstoffatomen in das [10] Annulengerüst die Stabilität dieser Moleküle erhöhen sollte, so ist es bislang doch noch nicht gelungen, solche zehngliedrigen Aza-Annulene wie beispielsweise 160 oder 161 zu synthetisieren ¹²²⁻¹²⁶.



159



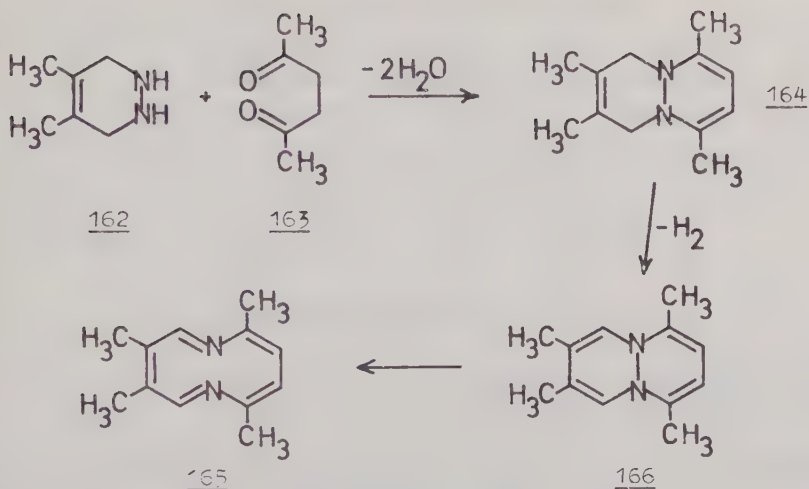
160



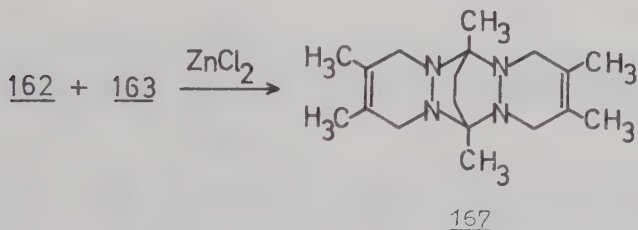
161

4.2 Umsetzung des Pyridazinderivats 162 mit Hexan-2,5-dion

Durch Kondensation des Pyridazins 162 mit Hexan-2,5-dion 163 sollte der Bicyclus 164 entstehen, dessen Dehydrierung zu 166 nach anschließender Valenzisomerisierung das Diazacyclodekapentaen 165 liefern müßte.



Die Kondensation, die in absolutem Äther mit wasserfreiem Zinkchlorid durchgeführt wurde, führte jedoch selbst bei großem Überschuß des Diketons 163 nur zu dem Tetrazinderivat 167. Hieraus ließ sich zwar thermisch wieder ein Äquivalent 162 abspalten (es wurde bei vermindertem Druck aus der Reaktionsmischung abdestilliert),



als Rückstand verblieb aber nur eine schwarze sirupöse Masse, aus der kein definiertes Produkt mehr isoliert werden konnte. Die Struktur von 167 ergibt sich aus der Elementaranalyse und den in der Tabelle 8 wiedergegebenen physikalischen Daten.

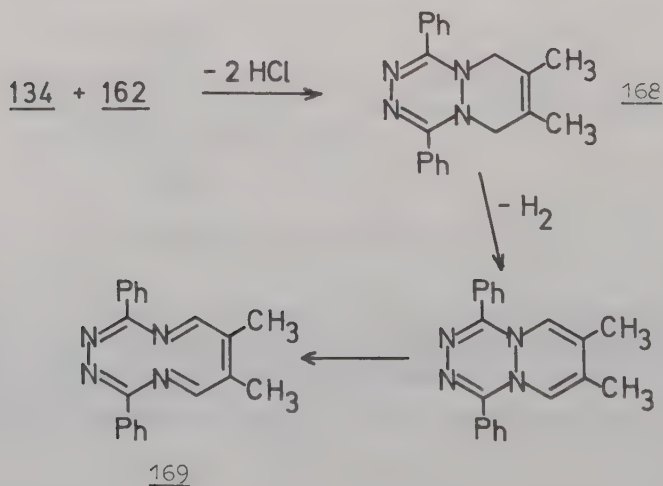
Tabelle 8 Physikalische Daten von 167

Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ (ppm)
128-131	2890	0.96 (6H; s)
	1427	1.57 (12H; s)
	1368	1.75 (4H; m)
		2.82 (8H; m)

4.3 Synthese und Reaktionen des Pyridazo-tetrazins 168

Als Möglichkeit, in die Reihe der Tetraza-cyclodekapaene zu gelangen bot sich die Synthese des Pyridazo-tetrazins 168 an. Nachfolgende Dehydrierung und Valenzisomerisierung sollten den bislang unbekannten Zehnring 169 liefern.

Die Herstellung von 168 gelang durch Umsetzung des Dibenzhydrazidchlorids 134 mit dem Tetrahydropyridazin 162 in siedendem absolutem Toluol. Nach chromatographischer Reinigung konnte 168 als gelber Feststoff isoliert werden.



Das IR-Spektrum von 168 weist eine C-N-Doppelbindungsbande bei 1670 cm^{-1} auf. Im PMR-Spektrum (CDCl_3) erscheinen die Methylprotonen als Singulett bei $\delta = 1.67$, die Methylenprotonen als verbreitertes Singulett bei $\delta = 3.68$ und die Wasserstoffe der Phenylreste als zwei Multipletts bei $\delta = 7.37$ und 7.67 . Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei $m/e = 316$. Bevorzugte Spaltung ist der Zerfall in das Diphenyltetraziniumion und Dimethylbutadien ($m/e = 234$). Die physikalischen Daten nennt Tabelle 9.

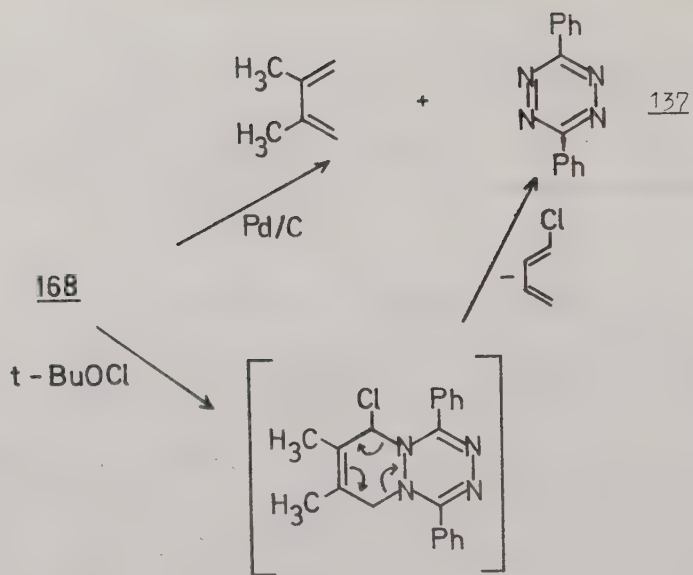
Tabelle 9 Physikalische Daten von 168

Schmp. $^{\circ}\text{C}$	IR (KBr) cm^{-1}	PMR (CDCl_3) δ (ppm)	Massenspktrm. m/e
240-242	1670	1.67 (6H;s)	316
	1605	3.68 (4H;s)	301
	1570	7.37 } (10H;m)	234
		7.67 }	

4.3.1 Dehydrierungsversuche an 168

Da Bromierungsversuche mit elementarem Brom oder N-Bromsuccinimid zu keinen definierten Ergebnissen führten, wurde versucht, 168 mit Palladium/Kohle sowie mit tert.-Butylhypochlorit zu dehydrieren. In beiden Fällen wurde praktisch quantitativ das Diphenyltetrazin 137 erhalten.

Wahrscheinlich wird durch den Zusatz von Palladium/Kohle die Retro-Diels-Alder-Spaltung stark erleichtert, da 168 normalerweise über seinen Schmelzpunkt hinaus stabil ist. Die Anwendung von tert.-Butylhypochlorit führt sicher im ersten Schritt durch allylische Chlorierung zu dem Produkt 170, das nun thermisch ebenfalls in das Tetrazin 137 und 1-Chlorbutadien fragmentiert. Die Triebkraft für beide Reaktionen muß wohl in der Ausbildung des sehr stabilen Tetrazins 137 gesucht werden.



C) Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

Kernresonanzspektrometer A 60 (Hersteller Varian) (alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen)

IR-Spektralphotometer Modell 125 (Hersteller Perkin-Elmer)

Selbstregistrierendes UV-Spektrophotometer RPQ 20 C (Hersteller C. Zeiss)

Dampfdruckosmometer Modell 301 A (Hersteller Mechrolab)

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)

Variable Temperature Cell Specac 20000 (Hersteller Spectroscopic Accessory Co)

Reaktor 400 mit Hg-Niederdrucklampe, Licht der Wellenlänge 254 nm (Hersteller Gräntzel)

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel 0,05-0,20 mm für die Säulenchromatographie" der Firma E. Merck verwendet.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften ¹²⁷.

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

1) N'-Acetyl-N,N-diäthyl-N''-diäthylamino-carbonyl-guanidin (26)

1,3 g 21a (4,8 mMol) wurden mit 1,0 g K-Acetat (10,2 mMol) 30 Min. lang in 50 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten farblose Nadeln aus, die in 50 ml Chloroform gelöst und zweimal mit wäßriger Na-Carbonatlösung gewaschen wurden. Verdampfen der über Magnesiumsulfat getrockneten organischen Phase lieferte farblose Nadelchen, die aus wenig Chloroform umkristallisiert wurden.

Ausbeute 900 mg (73 %), Schmp. 110-111°C.

$C_{12}H_{24}N_4O_2$ (256.36)

Ber. C 56.22 H 9.46 N 21.84

Gef. C 56.39 H 9.66 N 21.55

2) 4,6-Bis-(diäthylamino)-1,3,5-oxdiazin-2-on (33a)

Zu 26.9 g 21a (100 mMol), gelöst in 200 ml Methylenchlorid, wurden bei Raumtemperatur unter starkem Rühren 17 g Na-Hydrogencarbonat (202 mMol), gelöst in 200 ml Wasser, getropft. Nach etwa 4 Stdn. war die Gasentwicklung beendet. Die organische Schicht wurde abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Lösungsmittels begann ein farbloser Feststoff auszukristallisieren. Zugabe von Äther vervollständigte die Abscheidung.

Ausbeute 19.9 g (83 %). Farblose Quader (aus Benzol), Schmp. 109-110°C.

$C_{11}H_{20}N_4O_2$ (240.31)

Ber. C 54.97 H 8.41 N 23.30

Gef. C 54.91 H 8.56 N 23.32

Molekulargewicht

240 (massenspektrometrisch)

235 (osmometrisch)

UV $\lambda_{\max}$ = 247 (ϵ = 31000)

3) 4,6-Bis-(dimethylamino)-1,3,5-oxdiazin-2-on (33b)

Vorschrift analog zu 2).

Ansatz: 21,3 g N-(Chlorodimethylaminomethylen)-N',N'-dimethylguanidinium-chlorid (21b) (100 mMol), 17 g Na-Hydrogencarbonat (202 mMol).

Ausbeute 14,4 g (78 %). Farblose Quader (aus Benzol), Schmp. 161-162°C.

$C_7H_{12}N_4O_2$ (184.19)	Ber.	C	45.64	H	6.58	N	30.40
	Gef.	C	45.72	H	6.66	N	29.65

Molekulargewicht 184 (massenspektroskopisch)

4) 4,6-Bis-(diisopropylamino)-1,3,5-oxdiazin-2-on (33c)

Vorschrift analog zu 2).

Ansatz: 32,3 g N-(Chlorodiisopropylaminomethylen)-N',N'-diisopropylguanidinium-chlorid (100 mMol), 17 g Na-Hydrogencarbonat (202 mMol).

Ausbeute 13,3 g (45 %). Farblose Quader (aus Benzol/Ligroin), Schmp. 222-223°C

$C_{15}H_{28}N_4O_2$ (296.43)	Ber.	C	60.77	H	9.54	N	18.89
	Gef.	C	61.04	H	9.59	N	18.28

Molekulargewicht 296 (massenspektrometrisch)

5) 4,6-Bis-morpholino-1,3,5-oxdiazin-2-on (33d)

In 2,2 g Morpholincyanamid (19,8 mMol) wurden unter starkem Rühren 710 mg Chlorwasserstoff (20 mMol) eingeleitet. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde zwischen 90°C und 120°C gehalten. Danach wurde 45 Min. auf ca. 165°C erhitzt. Der so erhaltene sirupöse Feststoff wurde nach dem Abkühlen in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 1,7 g Na-Hydrogencarbonat (20.2 mMol), gelöst in 50 ml Wasser, versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde die organische Schicht abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus.

Ausbeute 2,1 g (78 %). Farblose Nadeln (aus Benzol), Schmp. 203-204°C

$C_{11}H_{16}N_4O_4$ (268.27)	Ber.	C	49.25	H	6.02	N	20.87
	Gef.	C	49.72	H	6.02	N	20.64

UV $\lambda_{\max}$ = 246 nm (ϵ = 32700) in $CHCl_3$

6) 4,6-Bis-piperidino-1,3,5-oxdiazin-2-on (33e)

Vorschrift analog zu 5).

Ansatz: 2,2 g Piperidincyanamid (20 mMol), 710 mg Chlorwasserstoff (20 mMol) und 1,7 g Na-Hydrogencarbonat.

Ausbeute 1,9 g (72%). Farblose Nadeln (aus Benzol), Schmp. 155-157°C.

$C_{13}H_{20}N_4O_2$ (264.33)	Ber.	C	59.07	H	7.64	N	21.19
	Gef.	C	59.51	H	7.76	N	21.52

Molekulargewicht 264 (massenspektrometrisch)

7) 4,6-Bis-pyrrolidino-1,3,5-oxdiazin-2-on (33f)

Vorschrift analog zu 5).

Ansatz: 1,9 g Pyrrolidincyanamid (19,8 mMol), 710 mg Chlorwasserstoff (20 mMol) und 1,7 g Na-Hydrogencarbonat.

Ausbeute 1,25 g (53%). Farblose Quader (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 94-95°C.

$C_{11}H_{16}N_4O_2$ (236.27)	Ber.	C	55.91	H	6.84	N	23.70
	Gef.	C	56.36	H	7.09	N	23.92

8) Bestrahlung von 33b

a) Ohne Säurezusatz

130 mg 33b (0.61 mMol), gelöst in 300 ml Methanol, wurden 4 Stdn. lang unter starkem Rühren mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt. Zur zusätzlichen Durchmischung wurde ein mäßiger Stickstoffstrom durch die Lösung geperlt. Nach Einengen der nahezu farblosen Lösung kristallisierte die Hauptmenge unumgesetzten Ausgangsprodukts aus. Aus der Restlösung wurde durch säulenchromatographische Auftrennung an Kieselgel mit Benzol/Essigester als Laufmittel ein leicht gelbliches Öl erhalten, das in etwa 20 ml Methanol aufgenommen und mit 1 ml 70proz. Perchlorsäure versetzt wurde. Nach Zugabe von Essigester kristallisierte das doppelte Perchlorat 49 aus (vgl. 9). Ausbeute ca. 10 mg (4%). Farblose Nadelchen, Schmp. 108-111°C.

b) Mit Zusatz von Tetrafluoroborwasserstoffsäure

Die Reaktion wurde unter analogen Bedingungen unter Zusatz von 1 ml ätherischer HBF_4 durchgeführt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung zweimal mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Schicht mit Magnesiumsulfat wurde wie unter a) weitergearbeitet. Es ließen sich so ca. 17 mg (8%) des Perchlorats 49 isolieren.

9) Doppeltes Perchlorat des O-Methyl-N,N-dimethyl-N'-dimethylamidino-isoharnstoff (49)

1,0 g Isoharnstoff ³¹ (5,8 mMol) wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit 2 ml 70proz. Perchlorsäure versetzt. Nach einigen Minuten fielen farblose Nadelchen aus. Ausbeute 2,1 g (97%). Schmp. 109–111°C

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_9$ (373.25)	Ber.	C	22.52	H	4.87	N	15.00
	Gef.	C	22.99	H	4.90	N	15.12

10) Kurzzeitpyrolyse von 33c

Die Pyrolyse wurde in einer Glasapparatur ⁵² bei 560°C und 10^{-4} Torr durchgeführt. Innerhalb 5 Std. wurden 450 mg 33c in die Apparatur einsublimiert. Gleichzeitig wurden 10 ml Methylenchlorid einkondensiert. Nach beendeter Reaktion wurde die Temperatur der Kühlfalle von -196°C auf -78°C erhöht; hierbei schmolz das Methylenchlorid und spülte das Pyrolysat aus der Apparatur in einen auf -196°C vorgekühlten Kolben.

Von der Lösung wurden ein Massenspektrum und ein IR-Spektrum bei -68°C angefertigt.

Molekulargewicht 296 (massenspektrometrisch)

IR (CH_2Cl_2) 2240, 2198, 1670 cm^{-1} .

11) N'-Diisopropylaminocarbonyl-N-phenylharnstoff (57)

Zu der Pyrolyselösung aus 10) wurden bei -78°C 2 ml Anilin, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 Tage auf Raumtemperatur gehalten, wobei sich einzelne farblose Quaderchen ausschieden.

Schmp. $167-169^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (263.35)

Molekulargewicht 263 (massenspektrometrisch).

12) Kurzzeitpyrolyse von 33a

300 mg 33a (1,3 mMol) wurden unter analogen Bedingungen wie 10) pyrolysiert. Zu der Pyrolyselösung wurden bei -78°C 10 ml Methanol gegeben. Nach 2stdgm. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel verdampft. Zusatz von Petroläther und mehrstündiges Abkühlen auf -60°C führte zum Auskristallisieren des Guanidinderivats 58 (vgl. 19).

Ausbeute 120 mg (35%). Farblose Nadelchen, Schmp. $93-95^{\circ}\text{C}$.

13) Perchlorat des 4,6-Bis-(dimethylamino)-1,3,5-oxdiazin-2-ons (67A)

1,0 g 33b (5,4 mMol) wurden in 25 ml Methylenchlorid gelöst und mit 1 ml 70proz. Perchlorsäure versetzt. Nach halbstündigem Rühren wurde die Lösung eingeeengt und der Rückstand mit 20 ml Dioxan versetzt; dabei fiel ein farbloses Pulver aus.

Ausbeute 1,3 g (84%). Schmp. $207-209^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}_6$ (284.70)

Ber. C 29.53 H 4.61 N 19.67

Gef. C 29.69 H 4.62 N 18.91

14) Perchlorat des N'-Äthoxycarbonyl-N,N-dimethyl-N''-dimethylamino-carbonyl-guanidins (68)

Wurden 1,0 g 67A (3,5 mMol) kurz in Äthanol zum Sieden erhitzt, so kristallisierten beim Abkühlen flauschige Nadelchen aus.

Ausbeute 470 mg (41%). Schmp. 130-131°C.

$C_9H_{19}ClN_4O_7$ (330.78)	Ber.	C	32.68	H	5.80	N	16.93
	Gef.	C	32.81	H	5.70	N	17.10

15) 2-Äthoxy-4,6-bis-(diäthylamino)-1,3,5-oxdiazinium-tetrafluoroborat (69)

1,2 g 33a (5 mMol) wurden unter Stickstoff mit 950 mg Triäthylxonium-tetrafluoroborat (5 mMol) verrieben. Die langsam erweichende Mischung wurde 30 Min. lang auf etwa 40°C erhitzt. Nach Trocknen im Hochvakuum verblieb eine leicht gelbliche, schlecht kristallisierende Masse.

16) 2-Chloro-4,6-bis-(diäthylamino)-1,3,5-oxdiazinium-hexachlorophosphat (70)

Zu einer gut gerührten Suspension von 2,1 g Phosphorpentachlorid (10,1 mMol) in 50 ml Methylenchlorid wurden unter Stickstoffatmosphäre nacheinander 1,2 g 33a (5 mMol) gegeben. Die Reaktionsmischung löste sich langsam auf. Nach etwa 15 Min. begann ein farbloser Feststoff auszufallen. Zugabe von Äther vervollständigte die Abscheidung. Es wurde unter Luftausschluß aus trockenem Methylenchlorid umkristallisiert.

Ausbeute 4,6 g (91%). Leicht grünlich schimmernde Nadelchen (hygroskopisch), Zersetzung oberhalb 105°C.

$C_{11}H_{20}Cl_7N_4OP$ (503.81)	Ber.	C	26.22	H	4.01	N	11.12
	Gef.	C	26.24	H	4.35	N	10.37

17) Umwandlung von 70

a) In 33a

Zu 1,0 g 70 (2 mMol), suspendiert in 25 ml abs. Methylenchlorid, wurden unter starkem Rühren 100 ml Eiswasser getropft. Nach beendeter Reaktion wurde mit Natronlauge neutralisiert, die organische Schicht abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Zugabe von Äther kristallisierte

ein farbloser Feststoff aus, der IR-spektroskopisch als 33a identifiziert wurde.

b) In das 4,6-Bis-(diäthylamino)-1,3,5-triazin-2-on (71)

In eine Suspension von 1,0 g 70 (2 mMol) in 100 ml Methylenchlorid wurde bei -30°C unter starkem Rühren ein mäßiger Ammoniakstrom geleitet. Nach etwa 30 Min. wurde vom Niederschlag abgetrennt und das Filtrat mehrmals mit wenig Wasser gewaschen. Verdampfen des Lösungsmittels führte nach Zusatz von Petroläther zu einem farblosen Feststoff, der aus Chloroform/Petroläther umgelöst wurde.

Ausbeute 190 mg (40%). Farblose Nadeln, Schmp. $178-180^{\circ}\text{C}$ (Lit. $180-181^{\circ}\text{C}$).

18) N,N-Diäthyl-N'-diäthylaminocarbonyl-guanidin (77)

1,2 g 33a (5 mMol) wurden in 50 ml Wasser unter Zusatz von ca. 200 mg Natriumhydroxyd 3 Stdn. lang zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten dicke farblose Nadeln aus, die aus Ligroin umgelöst wurden.

Ausbeute 900 mg (84%). Schmp. $69-70^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$ (214,32)

Ber. C 56.04 H 10.37 N 26.13

Gef. C 56.29 H 10.57 N 26.19

19) N,N-Diäthyl-N''-diäthylaminocarbonyl-N'-methoxycarbonyl-guanidin (58)

a) Durch Erhitzen von 33a in Methanol

2,4 g 33a (10 mMol) wurden 30 Min. lang in 50 ml Methanol zum Sieden erhitzt. Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur lieferte einen farblosen Feststoff, der in wenig Äther aufgenommen wurde. Nach Zusatz von Petroläther und Abkühlen auf -60°C kristallisierten farblose Nadeln aus.

Ausbeute 2,6 g (95%). Schmp. $93-95^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$ (272,36)

Ber. C 52.92 H 8.90 N 17.62

Gef. C 53.07 H 8.86 N 17.32

UV (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}} = 261 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21700$)

b) Durch Umsetzung von 77 mit Chlorameisensäuremethylester

1,0 g 77 (4,7 mMol) wurden zusammen mit 500 mg Chlorameisensäuremethylester (5,3 mMol) in 30 ml abs. Benzol gelöst. Nach 8 Tagen wurde zweimal mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und die organische Schicht über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen des Lösungsmittels und Zugabe von Petroläther konnten farblose Nadeln isoliert werden, die ein mit 58 identisches IR-Spektrum zeigten.

Ausbeute 360 mg (28%). Schmp. 92-93°C.

20) N,N-Diäthyl-N'-methoxycarbonyl-guanidin (78)

2,0 g N,N-Diäthylguanidinhydrochlorid (13,2 mMol) wurden in 50 ml Methanol gelöst; dazu wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur 750 mg Natriummethylat (13,9 mMol), gelöst in 70 ml Methanol, getropft. Nach einer Stunde wurde vom Niederschlag abgetrennt, das Lösungsmittel verdampft und in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen. Nach Zugabe von 700 mg Chlorameisensäuremethylester (7,4 mMol) und 30minütg. Rühren wurde mit wäßriger Natriumhydroxydlösung und Wasser ausgeschüttelt. Abtrennen der organischen Schicht erbrachte nach Trocknen über Magnesiumsulfat ein nicht kristallisierendes, leicht gelbliches Öl, das nach Trocknen im Hochvakuum zur Aufnahme der PMR- und IR-Spektren rein genug war.

IR (NaCl-Platten) $\nu_{\text{C=O}}$ 1735 cm^{-1} .

21) N',N'-Bis-(methoxycarbonyl)-N,N-diäthylguanidin (79)

1,2 g 33a (5 mMol) wurden unter Zusatz von 0,1 ml 70proz. Perchlorsäure in 50 ml Methanol 1 Stde. lang zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde verdampft, der Rückstand in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen und zweimal mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Einengen der Lösung schied sich auf Zusatz von Petroläther ein farbloser Feststoff ab.

Ausbeute 800 mg (69%). Farblose Nadeln (aus Petroläther), Schmp. 100-101°C.

$C_9H_{17}N_3O_4$ (231.26)	Ber.	C	46.74	H	7.42	N	18.16
	Gef.	C	47.07	H	7.45	N	18.35

UV ($CHCl_3$) λ_{max} = 251 (ϵ = 20400).

22) N,N-Diäthyl-N',N'',N'''-tris-(methoxycarbonyl)-guanidin (81)

950 mg 78 (5,5 mMol), gelöst in 25 ml trockenem Äther, wurden bei Raumtemperatur zu einer auf übliche Weise zubereiteten ätherischen Lösung von 5,5 mMol Äthyl-magnesiumbromid getropft. Nach 15 Min. wurden unter starkem Rühren 600 mg Chlorameisensäuremethylester (6,3 mMol) zugegeben. Nach Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure wurde die organische Schicht abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Eindampfen und Zugabe von n-Hexan führte zum Auskristallisieren von farblosen Nadelchen.

Ausbeute 700 mg (44%). Schmp. 80-81°C.

$C_{11}H_{19}N_3O_6$ (289.30)	Ber.	C	45.67	H	6.63	N	14.52
	Gef.	C	45.89	H	6.77	N	13.94

Aus der Restlösung konnten nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester als Laufmittel ca. 200 mg 79 (73%) gewonnen werden, die durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurden.

23) N,N-Diäthyl-N'-diäthylaminocarbonyl-N''-propionyl-guanidin (82)

a) Durch Umsetzung von 33a mit Äthyl-magnesiumbromid

Zu einer Lösung von 10 mMol Äthyl-magnesiumbromid in 100 ml abs. Äther ließ man bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,4 g 33a (10 mMol) in abs. Benzol tropfen. Das Gemisch wurde anschließend noch 30 Min. gerührt, mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert, die organische Schicht abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand mit Petroläther angerieben. Ausbeute 1,75 g (65%). Farblose Nadelchen (aus Petroläther), Schmp. 79-81°C.

$C_{13}H_{26}N_4O_2$ (270.39)	Ber.	C	57.74	H	9.71	N	20.71
	Gef.	C	57.99	H	9.96	N	20.72

b) Durch Umsetzung von 77 mit Propionylchlorid

2,0 g 77 (9,3 mMol) wurden zusammen mit 1,1 g Triäthylamin (10,9 mMol) in 30 ml trockenem Benzol gelöst. Hierzu gab man unter Rühren 1,0 g Propionylchlorid (10,8 mMol). Nach 30 Min. wurde vom Niederschlag abgetrennt und die organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen. Einengen des Lösungsmittels und Zugabe von n-Hexan führte zum Auskristallisieren von farblosen Nadelchen, deren IR-Spektrum sie als 82 auswies.

Ausbeute 700 mg (28%).

24) N,N-Dimethyl-N'-dimethylaminocarbonyl-N''-phenylaminocarbonyl-guanidin (83b)

2,0 g 33b (10,9 mMol) wurden zusammen mit 1,1 g Anilin (11,8 mMol) in 70 ml Benzol 1 Stde. lang zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde mit 30 ml Aceton versetzt und sich selbst überlassen. Nach 24 Stdn. waren große farblose Quader auskristallisiert.

Ausbeute 1,8 g (60%), Schmp. 118-120°C.

$C_{13}H_{19}N_5O_2$ (277.32)	Ber.	C	56.30	H	6.92	N	25.24
	Gef.	C	56.20	H	6.86	N	25.21

25) N'-Aminocarbonyl-N''-diäthylaminocarbonyl-N,N-diäthylguanidin (85a)

2,4 g 33a (10 mMol) wurden in 50 ml konz. Ammoniak aufgeschlämmt und 1 Stde. lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgetrennt und aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute 2,2 g (86%). Farblose Quaderchen, Schmp. 179-181°C.

$C_{11}H_{23}N_5O_2$ (257.34)	Ber.	C	51.34	H	9.03	N	27.20
	Gef.	C	51.50	H	9.05	N	26.97

26) N',N''-Bis-(morpholinocarbonyl)-N,N-diäthylguanidin (87a)

2,4 g 33a (10 mMol) wurden zusammen mit 1,75 g Morpholin (20 mMol) in Benzol 1 Stde. lang zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert.

Ausbeute 2,3 g (68%). Farblose Nadeln, Schmp. 113-114°C.

$C_{15}H_{27}N_5O_4$ (341.42)	Ber.	C	52.76	H	7.99	N	20.50
	Gef.	C	52.75	H	7.96	N	20.47

Molekulargewicht 341 (massenspektrometrisch)

UV (CH_2Cl_2) $\lambda_{max} = 260 \text{ nm}$ ($\epsilon = 25500$).

27) N',N''-Bis-(morpholinocarbonyl)-N,N-dimethylguanidin (87b)

In einem zu 26) analogen Versuch wurden 2,0 g 33b (10,9 mMol) mit 1,9 g Morpholin (21,8 mMol) umgesetzt.

Ausbeute 2,4 g (70%). Farblose, flauschige Nadelchen (aus Petroläther), Schmp. 149-150°C.

$C_{13}H_{23}N_5O_4$ (313.36)	Ber.	C	49.82	H	7.41	N	22.34
	Gef.	C	50.18	H	7.63	N	20.76

28) N,N-Diäthyl-1-cyano-2-methyl-vinylamin (95)

2,0 g Triazin 93 (24,7 mMol) wurden mit 2,7 g 94 (24,4 mMol) in absolutem Tetrahydrofuran 1 Stde. lang zum Sieden erhitzt. Aus der tiefrotgefärbten Lösung konnte nach Abziehen des Lösungsmittels und Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester als Laufmittel eine farblose Flüssigkeit gewonnen werden.

Ausbeute 2,3 g (67%). Sdp.(760) 108-109°C.

29) Chlor-N-(chlor-dimethylaminomethylen)-N'-dimethyl-formamidiniumchlorid (98)

8,8 g N,N-Dimethylharnstoff (100 mMol) wurden zusammen mit 32,6 g 96 (200,6 mMol) in 250 ml abs. Methylenchlorid unter Stickstoff 3 Stdn. lang zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand nach Zugabe von 100 ml abs. Äther über Nacht auf -60°C abgekühlt. Der hierbei erhaltene Kristallkuchen wurde mehrmals unter Luftausschluß mit Äther gewaschen.

Ausbeute 18,1 g (78 %).

30) Oktamethylbiguanidinium-perchlorat (99)

Zu 2,3 g 98 (10 mMol) wurden bei -40°C 20 ml Dimethylamin kondensiert. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt worden war, gab man 20 ml gesättigte Na-Perchloratlösung hinzu. Es wurde 10 Min. lang gerührt und der ausgefallene Niederschlag aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute 2,8 g (89 %). Farblose Blättchen, Schmp. $189-190^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{ClN}_5\text{O}_4$ (313,84)

Ber. C 38,27 H 7,72

Gef. C 38,51 H 7,70

31) Umsetzung von 98 mit N,N,N',N'-Tetramethylbiguanidin

Zu einer Lösung von 3,1 g 98 (13,5 mMol) in Methylenchlorid wurden bei -78°C 4,3 g Biguanidin 100 (27,4 mMol), gelöst in 50 ml Methylenchlorid, getropft. Nach 2 Stdn. wurde vom Niederschlag abgetrennt, die Lösung eingeengt und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol säulenchromatographisch gereinigt. Es ließen sich 1,4 g (49 %) 2,4,6-Tris-(dimethylamino)-1,3,5-triazin (102) gewinnen.

Schmp. $172-173^{\circ}\text{C}$ (Lit. $172-174^{\circ}\text{C}$).

32) Umsetzung von 98 mit Zink-bis-(imino-bis-carbimidsäuremethylester)

Zu 7 g 98 (30,1 mMol), gelöst in 70 ml Methylenchlorid, wurden bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 4,9 g des Zinkkomplexes 105 (15 mMol) gegeben. Anschließendes Erwärmen auf 40°C führte zur Abscheidung von Zinkchlorid. Nach 2 Stdn.

wurden 6,5 g Triäthylamin zugegeben. Nach einer weiteren Stunde wurde vom Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel verdampft. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Äther lieferte das 2-Methoxy-4,6-bis-(dimethylamino)-1,3,5-triazin (106) als farblosen Feststoff, der aus Petroläther umkristallisiert wurde.

Ausbeute 3,2 g (54%). Schmp. 88-89°C (Lit. 90-92°C).

33) 3,4,7,7a-Tetraphenyl-1,2-diazeto-(3,2-c)-1,2,4-triazin (116)

200 mg 112 (0,5 mMol), gereinigt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Dioxan, wurden in 250 ml Aceton suspendiert. Nachdem die Reaktionsmischung 30 Min. lang mit Stickstoff entgast worden war, wurde bei Raumtemperatur unter starkem Rühren bestrahlt. Nach 3 Stdn. war eine leicht gelbliche, klare Lösung entstanden. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand an Kieselgel nacheinander mit Äther und Methylenchlorid als Laufmittel dickschichtchromatographisch aufgetrennt. Das Hauptprodukt der Reaktion wurde mit Methylenchlorid von der Platte gelöst. Einengen der Lösung und Zugabe von Petroläther führte nach einigen Minuten zu farblosen Kriställchen, die abgetrennt und aus wenig Acetanhydrid umkristallisiert wurden. Ausbeute 80 mg (45%). Farblose lange Nadeln, Schmp. (Zers.) 220-221°C.

$C_{28}H_{20}N_4$ (412.48)

Ber. C 81.53 H 4.90 N 13.58

Gef. C 81.33 H 4.96 N 13.21

Molekulargewicht 412 (massenspektrometrisch)

34) 1-Oxo-2,3,5,6-tetraphenyl-1,3a,4,6a-tetrazapentalen (123)

Die auf der Dickschichtplatte in Methylenchlorid schneller als 116 laufende, gelbe Verbindung wurde mit Methylenchlorid abgelöst. Eindampfen des Lösungsmittels erbrachte ein gelblich grünes Pulver vom Schmp. 208-210°C.

Die Ausbeute schwankte je nach Entgasungszeit der Reaktionslösung und stieg im Höchstfall auf ca. 10%.

$C_{28}H_{20}N_4O$ (428.48)

Ber. C 78.48 H 4.71 N 13.07

Gef. C 78.17 H 4.90 N 12.82

Molekulargewicht 428 (massenspektroskopisch)

35) 3,4,5,6-Tetraphenylpyridazin (122)

Die zweite farblose Substanz, die chromatographisch abgetrennt werden konnte, fiel nach Ablösen mit Methylenchlorid von der Platte und Verdampfen des Lösungsmittels als pulveriger Feststoff an. Durch Mischschmelzpunktsprobe wurde sie als 122 identifiziert.

Ausbeute 10 mg (5%). Schmp. 192-194°C (Lit. 194°C).

36) Zersetzung von 116

Einige Kristalle von 116 wurden in Substanz auf 225°C erhitzt. Oberhalb 221°C schmolzen die Nadeln zu einer orangeroten Masse zusammen, die in wenigen Tropfen Methylenchlorid aufgenommen wurde. Die dünnschichtchromatographische Analyse der Lösung zeigte neben einer gut abtrennbaren Verbindung, deren Molgewicht massenspektrometrisch auf 297 bestimmt wurde, ein nicht weiter auftrennbares Gemisch von mindestens drei Substanzen.

37) Bestrahlung von 112 in Methylenchlorid bei -78°C

200 mg 112 (0,5 mMol) wurden in 250 ml Methylenchlorid bei -78°C bestrahlt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei orangerot. Dünnschichtchromatographisch konnten neben dem Hauptprodukt 116 noch eine Menge weiterer, nicht auftrennbarer Verbindungen nachgewiesen werden. Die Isolierung von 116 gelang wie unter 33) beschrieben. Ausbeute 40 mg (20%).

38) Bestrahlung von 125

Die Bestrahlung von 125 und die Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde analog zu 33) durchgeführt. Dickschichtchromatographisch ließen sich zwei farblose Öle abtrennen, die nach Zugabe von Petroläther mit der Zeit kristallisierten. Massenspektrometrisch und durch IR-spektroskopischen Vergleich konnte das in Methylenchlorid mit dem kleineren R_f-Wert laufende Produkt als 116 identifiziert werden. Der zweite Feststoff war laut Massenspektrum ein Gemisch der beiden Verbindungen 127 und 128, das sich chromatographisch nicht weiter auftrennen ließ.

Ausbeute 70 mg (35%). Schmp. 167-172°C (Zers.).

Massenspektrum (m/e) 472, 369, 339.

39) Kurzzeitpyrolyse von 112

300 mg 112 (0,7 mMol) wurden unter analogen Bedingungen wie unter 10) angegeben pyrolysiert. Nach 4 Stdn. wurde der farblose Belag auf der Kühlfalle in einen auf -78°C vorgekühlten Kolben gespült. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylencchlorid ließ sich ein farbloser Feststoff isolieren, der durch Schmelzpunktsvergleich als Diphenylacetylen ausgewiesen wurde.

Ausbeute 160 mg (66%). Farbloses Pulver, Schmp. 60-61°C (Lit. 61,5-62,5°C).

Molekulargewicht 178 (massenspektrometrisch).

40) 7-Diäthylamino-2,5-diphenyl-1,2,4-triazolo-(2,3-a)-1,3,5-triazin (138)

4,5 g Biguanidin 135 (19 mMol) wurden zusammen mit 1,7 g 134 (5,9 mMol) in 100 ml abs. Toluol unter Rühren 24 Stdn. lang zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde vom ausgeschiedenen Niederschlag abfiltriert und die tiefrote Lösung eingeengt. Der Rückstand wurde in einer Säule an Kieselgel mit Äther chromatographiert. Die orangefarbene Zone wurde aufgefangen und erneut mit Benzol chromatographiert, wobei sich eine rote und eine gelbe Substanz voneinander trennten.

Die rote Verbindung ließ sich nach Verdampfen des Lösungsmittels aus Benzol umkristallisieren und als 3,6-Diphenyltetrazin identifizieren: Ausbeute 100 mg (7%).

Das gelbe Hauptprodukt wurde aus Äther umkristallisiert.

Ausbeute 570 mg (28%). Gelbe, stark fluoreszierende Quader, Schmp. 156-158°C.

$C_{20}H_{20}N_6$ (344,40)

Ber. C 69,74 H 5,87 N 24,39

Gef. C 69,66 H 5,60 N 24,42

Molekulargewicht 340,5 (osmometrisch)

344 (massenspektrometrisch).

41) 5,8-Dihydro-2,5,8-triphenyl-1,2,4-triazolo-(1,2-a)-pyridazin-1,3-dion (151)

Zu 4,1 g Diphenylbutadien (19,9 mMol), suspendiert in 100 ml Benzol, wurde unter starkem Rühren eine Lösung von 3,5 g 39 (20 mMol) in 20 ml Aceton getropft. Es entstand eine klare Lösung, die noch 30 Min. lang sich selbst überlassen wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnte der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert werden. Ausbeute 6,9 g (91%). Farblose Nadeln, Schmp. 153-154°C.

$C_{24}H_{19}N_3O_2$ (381.43)	Ber.	C	75.57	H	5.03	N	11.01
	Gef.	C	75.32	H	5.02	N	11.23

42) 6,7-Dibromo-5,6-dihydro-2,5,8-triphenyl-1,2,4-triazolo-(1,2-a)-pyridazin-1,3-dion (153)

Zu einer Lösung von 5,7 g 151 (15 mMol) in 125 ml Chloroform wurden 4,8 g Brom (30 mMol) gegeben und die Reaktionsmischung bis zur Entfärbung zum Sieden erhitzt. Nun wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Äther überschichtet. Es bildeten sich leicht gelbliche Kristalle, die an der Luft bald farblos wurden. Ausbeute 4,3 g (59%). Farblose Würfelchen (aus Benzol), Schmp. 182-183°C.

$C_{24}H_{17}Br_2N_3O_2$ (539.41)	Ber.	C	53.44	H	3.18	N	7.79
	Gef.	C	53.60	H	3.11	N	8.09

Molekulargewicht 539 (massenspektrometrisch).

43) 6-Bromo-2,5,8-triphenyl-1,2,4-triazolo-(1,2-a)-pyridazin-1,3-dion (152)

Zu einer gut gerührten Suspension von 600 mg K-tert.-Butanolat (5,4 mMol) in 100 ml abs. Benzol gab man portionsweise 2,7 g 153 (5 mMol). Nach etwa 1 Stde. wurde die tiefgelbe Lösung vom Niederschlag abfiltriert und nach Verdampfen des Lösungsmittels der Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 1,9 g (83%). Gelbe flauschige Nadelchen (lichtempfindlich), Schmp. 186-188°C.

$C_{24}H_{16}BrN_3O_2$ (458.40)	Ber.	C	62.88	H	3.53	N	9.16
	Gef.	C	62.90	H	3.52	N	9.23

44) 2,5,8-Triphenyl-1,2,4-triazolo-(1,2-a)-pyridazin-1,3-dion (154)

Eine Suspension von 1,6 g 152 (3,5 mMol) in 100 ml Äthanol unter Zusatz von 10 ml Eisessig wurde zusammen mit 2 g Zink zum Sieden erhitzt. Nach etwa 4 Stdn. war eine klare Lösung entstanden, die heiß filtriert wurde. Beim Abkühlen kristallisierten gelbe Nadeln aus, die nur durch mehrfaches Umkristallisieren von anhaftendem Zinksalz befreit werden konnten.

Ausbeute 480 mg (36%). Leuchtend gelbe, sehr flauschige Nadelchen (lichtempfindlich, aus Äthanol), Schmp. 184-185°C (Zersetzung).

$C_{24}H_{17}N_3O_2$ (379.41)	Ber.	C	75.97	H	4.53	N	11.07
	Gef.	C	74.96	H	4.50	N	11.75

Molekulargewicht 379 (massenspektrometrisch).

45) 3,6,9-Triphenyl-1,3,5-triazonin-2,4-dion (156)

Eine Lösung von 180 mg 154 (0,5 mMol) in 250 ml abs. Methylenchlorid wurde bei -40°C unter Vorsatz eines Duranglasfilters bestrahlt. Dabei wurde gut gerührt und ein mäßiger Stickstoffstrom durch die Lösung geperlt. Als nach etwa 30 Min. die Reaktionsmischung völlig entfärbt war, wurde abgebrochen und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur entfernt. Aus dem Rückstand kristallisierten auf Zusatz von Petroläther farblose Körnchen aus, die sich bei Umlösungsversuchen rasch in bräunliche Öle zersetzten. Bei Raumtemperatur waren sie einige Stdn. haltbar. Eine befriedigende Elementaranalyse konnte jedoch nicht angefertigt werden.

Ausbeute 90 mg (51%). Zersetzung ab 133°C.

$C_{24}H_{17}N_3O_2$ (379.41)	Molekulargewicht 379 (massenspektrometrisch)						
	400 (osmometrisch).						

46) Saure Hydrolyse von 156

Einige Kristalle von 156 wurden in 1 ml Tetrahydrofuran gelöst; dazu gab man 1 ml verdünnte Schwefelsäure. Nach 2 Stdn. hatte die Mischung eine gelbe Farbe angenommen.

Dünnschichtchromatographisch ließ sich eine schwach gelb erscheinende Verbindung nachweisen, die in Methylenchlorid, Chloroform und Benzol/Essigester den gleichen R_f -Wert wie eine unabhängige Probe von cis-Dibenzoyläthylen zeigte.

47) 6,13-Äthano-2,3,6,9,10,13-hexamethyl-1,4,8,11-tetrahydro-
dipyridazo-(1,2-a;2',1'-d)-s-tetrazin (167)

Alle Arbeiten wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zu einer Lösung von 11,2 g 162 (100 mMol) in 150 ml abs. Äther wurden 10 g entwässertes Zinkchlorid gegeben. Man erhitzte die Mischung zum Sieden und tropfte im Verlauf von 30 Min. 5,7 g 163, gelöst in 30 ml abs. Äther, hinzu. Nach 6 Stdn. ließ man abkühlen und gab rasch soviel konz. Natronlauge hinzu, bis der entstandene Niederschlag gelöst war. Die organische Schicht wurde abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde aus trockenem n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute 12,1 g (80%). Farblose, leicht grünlich schimmernde Quader, Schmp. 128-131°C (hygroskopisch).

$C_{18}H_{30}N_4$ (302.48)	Ber.	C	71.47	H	10.02	N	18.51
	Gef.	C	72.01	H	10.07	N	18.72

48) 6,9-Dihydro-7,8-dimethyl-1,4-diphenyl-pyridazo-(1,2-a)-s-tetrazin (168)

2,8 g 134 (10,1 mMol), 1,1 g 162 (9,8 mMol) und 2,1 g Triäthylamin wurden zusammen in 100 ml abs. Toluol über Nacht zum Sieden erhitzt. Danach filtrierte man vom ausgefallenen Niederschlag ab, engte die gelbe Lösung ein und chromatographierte in der Säule an Kieselgel mit Benzol/Essigester. Die gelbe Zone wurde aufgefangen, aus der Lösung kristallisierten nach Zugabe von Äther bei -60°C gelbe Körnchen. Ausbeute 460 mg (15%). Gelbe Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 242°C.

$C_{20}H_{20}N_4$ (316.40)	Ber.	C	75.92	H	6.38	N	17.70
	Gef.	C	75.05	H	6.16	N	16.97

Molekulargewicht 316 (massenspektrometrisch).

49) Dehydrierungsversuche an 168

a) Mit Palladium/Kohle

500 mg 168 (1,6 mMol) wurden mit etwa 10 mg Palladium/Kohle in abs. Xylol 3 Stdn. lang zum Sieden erhitzt. Danach wurde die tiefrote Lösung vom Festkörper abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in der Säule an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Es wurden 350 mg (94 %) 3,6-Diphenyltetrazin erhalten.

b) Mit tert.-Butylhypochlorit

Zu 800 mg 168 (2,5 mMol), suspendiert in 50 ml abs. Aceton, wurden bei -78°C 300 mg t.-Butylhypochlorit (2,8 mMol) gegeben. Die gelbe Lösung färbte sich langsam rot. Nach 4 Stdn. wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht sich selbst überlassen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels konnten aus dem Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol 530 mg (91 %) 3,6-Diphenyltetrazin gewonnen werden.

D) Zusammenfassung

- 1) Die Umsetzungen der N-(Chlorodialkylaminomethylen)-N',N'-dialkylguanidiniumchloride (21) mit Basen führen entweder zu Substitutionsprodukten oder zu unauftrennbaren Produktgemischen. Die Bildung eines 2,4-Bis-(dialkylamino)-1,3-diazets (14) wird nicht beobachtet.
- 2) Mit wäßriger Na-Hydrogencarbonatlösung entstehen aus 21 die neuen 4,6-Bis-(dialkylamino)-1,3,5-oxdiazin-2-one (33).
- 3) Bestrahlen der Oxdiazin-2-one mit und ohne Säurezusatz in Methanol liefert einen Isoharnstoff (Perchlorat 49), dessen Bildung sich unter der Annahme der intermediären Bildung des 2,4-Bis-(dimethylamino)-1,3-diazets (14b) erklären läßt.
- 4) Es gelingt nicht, mit Hilfe des Kurzzeitpyrolyseverfahrens aus den Oxdiazin-2-onen durch Kohlendioxydabspaltung 1,3-Diazete herzustellen. Vielmehr entstehen durch elektrocyclische Ringöffnung Isocyanate (56).
- 5) Durch Protonierung oder Alkylierung, sowie durch Umsetzung mit Phosphor-pentachlorid entstehen aus den Oxdiazin-2-onen Oxdiaziniumsalze.
- 6) Die Oxdiazin-2-one addieren Nucleophile — möglicherweise über die isomere Isocyanatform — an die Lactonfunktion. Unter Ringöffnung entstehen zweifach acylierte Guanidinderivate.
- 7) Bei der Umsetzung von Diäthylaminopropin mit Triazin entsteht N,N-Diäthyl-1-cyano-2-methyl-vinylamin (95).
- 8) Durch Umsetzung von Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid mit N,N-Dimethylharnstoff läßt sich sehr einfach ein Aza-trimethincyanin (98) gewinnen.
- 9) Die Umsetzungen des Aza-trimethincyaninsalzes mit N,N,N',N'-Tetramethylbiguanidin oder Zink-bis-(imino-bis-carbimidsäuremethylester) führen zu 2,4,6-Tris-(dimethylamino)-s-triazin bzw. 2-Methoxy-4,6-bis-(dimethylamino)-s-triazin.

- 10) Die Bestrahlung von Tetraphenyl-tetrazapentalen (112) liefert 3,4,7,7a-Tetra-phenyl-1,2-diazeto-(3,2-c)-1,2,4-triazin (116). Die Belichtung von Di-(p-methoxyphenyl)-diphenyl-tetrazapentalen (125) führt zu zwei isomeren 1,2-Diazeto-(3,2-c)-1,2,4-triazinen.
- 11) Unter den Bedingungen der Kurzzeitpyrolyse fragmentiert Tetraphenyl-tetrazapentalen (112) praktisch quantitativ in Stickstoff und Diphenylacetylen.
- 12) Die Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid mit N,N,N',N'-Tetraäthylbiguanidin liefert Diphenyltetrazin und 7-Diäthylamino-2,5-diphenyl-1,2,4-triazolo-(2,3-a)-s-triazin (138). Beide Reaktionsprodukte lassen sich durch Annahme eines Pentazonins (136) als Zwischenprodukt erklären.
- 13) Es wurde das bislang unbekannte 2,5,8-Triphenyl-1,2,4-triazolo-(1,2-a)-pyridazin-1,3-dion (154) synthetisiert. In Trifluoressigsäure bildet es ein Dikation (155).
- 14) Durch Bestrahlung wird aus dem Triazolo-(1,2-a)-pyridazindion (154) durch elektrocyclische Ringöffnung ein Triazonindion (156) gebildet.
- 15) Durch Umsetzung von Acetonylaceton mit 4,5-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridazin wird 6,13-Äthano-2,3,6,9,10,13-hexamethyl-1,4,8,11-tetrahydro-dipyridazo-(1,2-a;2',1'-d)-s-tetrazin (167) erhalten.
- 16) Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid mit 4,5-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridazin führt zu 6,9-Dihydro-7,8-dimethyl-1,4-diphenyl-pyridazo-(1,2-a)-s-tetrazin (168).

E) Literaturübersicht

- 1) E.D. Bergmann, I. Agranat
Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity
(Hrsg. E.D. Bergmann, B. Pullman)
The Israel Academy of Sciences and Humanities
Jerusalem 1971, Seite 9
- 2) E. Hückel
Z.Physik 70, 204 (1931)
- 3) M.J.S. Dewar
The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry
McGraw-Hill, New York 1969
- 4) M.J.S. Dewar
Angew.Chem. 83, 859 (1971)
- 5) R. Breslow
Acc.Chem.Res. 6, 393 (1973)
- 6) G. Binsch
Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity
(Hrsg. E.D. Bergmann, B. Pullman)
The Israel Academy of Sciences and Humanities
Jerusalem 1971, Seite 22
- 7) G. Binsch
Naturwissenschaften 60, 369 (1973)
- 8) E. Heilbronner
Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity
(Hrsg. E.D. Bergmann, B. Pullman)
The Israel Academy of Sciences and Humanities
Jerusalem 1971, Seite 22
- 9) A. Krantz, C.Y. Lin, M.D. Newton
J.Amer.Chem.Soc. 95, 2744 (1973)
- 10) O.L. Chapman, C.L. McIntosh, J. Pacansky
J.Amer.Chem.Soc. 95, 615 (1973)

- 11) O.L. Chapman, D. De La Cruz, R. Roth, J. Pacansky
J.Amer.Chem.Soc. 95, 1337 (1973)
- 12) R. Gompper, G. Seybold
Angew.Chem. 80, 804 (1968)

R. Gompper, G. Seybold
Angew.Chem. 83, 44,45 (1971)

R. Gompper, G. Seybold
Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity
(Hrsg. E.D. Bergmann, B. Pullman)
The Israel Academy of Sciences and Humanities
Jerusalem 1971, Seite 215
- 13) A. Krebs, H. Kimling
Angew.Chem. 84, 952 (1972)
- 14) G. Schröder
Cyclooctatetraen
Verlag Chemie 1965
- 15) D.W. McNeil, M.E. Kent, E. Hedaya, P.F. D Angelo, P.O. Schissel
J.Amer.Chem.Soc. 93, 3817 (1971)
- 16) L.A. Paquette, T. Kakihana
J.Amer.Chem.Soc. 90, 3897 (1968)
- 17) L.A. Paquette, J.C. Philips
J.Amer.Chem.Soc. 90, 3898 (1968)
- 18) L.A. Paquette, T. Kakihana, J.F. Hansen, J.C. Philips
J.Amer.Chem.Soc. 93, 152 (1971)
- 19) B.M. Adger, M. Keating, C.W. Rees, R.C. Storr
J.C.S.Chem.Comm. 1973, 19
- 20) B.M. Adger, M. Keating, C.W. Rees, R.C. Storr
J.C.S.Perkin I, 1975, 41

- 21) M. Stiles, U. Burckhardt, A. Haag
J.Org.Chem. 27, 4715 (1962)
- 22) K. Ota, K. Murofushi, K. Hoshi, H. Inoue
Tetrahedron Lett. 1974, 1431
- 23) B.M. Trost, R.M. Cory
J.Amer.Chem.Soc. 93, 5573 (1971)
- 24) G. Maier, U. Heep, M. Wießler, M. Strasser
Chem.Ber. 102, 1928 (1969)
- 25) G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper
Angew.Chem. 85, 918 (1973)
- 26) M.J.S Dewar, N. Trinajstić
Theor.Chim.Acta 17, 235 (1970)
- 27) R. Hoffmann
Chem.Comm. 1969, 240
- 28) S. Mensch
Dissertation 1974, Universität München
- 29) K. Hartke, F. Rossbach
Angew.Chem. 80, 83 (1968)
- 30) G. Seybold
Dissertation 1969, Universität München
- 31) I. Hechenbleickner
Amer.Pat. 2, 768, 204 (1956); C.A. 51, 16544 e
- 32) I. Matsuda, K. Itoh, Y. Ishii
J.Chem.Soc. C 1971, 1870
- 33) O. Tsuge, R. Mizuguchi
Nippon Kagaku Zasshi 69, 939 (1966); C.A. 66, 85552 s (1967)
- 34) D.S. Deorha, P. Gopla
J.Indian.Chem.Soc. 42, 199 (1965)

- 35) R. Gompper, F. Towae
Synthesis 1975, 522
- 36) Th. Eicher, E.v. Angerer, A. Hansen
Liebigs Ann.Chem. 746, 102 (1971)
- 37) W. Steglich, E. Buschmann, C. Hollitzer
Angew.Chem. 86, 596 (1974)
- 38) H.R. Kricheldorf
Angew.Chem. 84, 107 (1972)
- 39) J. Ficini, J. Pouliquen
J.Amer.Chem.Soc. 93, 3295 (1971)
- 40) D.W. Kaiser, R.L. Sperry
Amer.Pat. 2, 397, 421 (1946); C.A. 40 4089/8 (1946)
- 41) J.E. Oliver, A. DeMilo
J.Heter.Chem. 8, 1087 (1972)
- 42) R.C. Cookson
J.Chem.Soc. 1967, 1907
- 43) Th. Kealy
J.Amer.Chem.Soc. 84, 966 (1962)
- 44) J. Sauer, K.K. Mayer
Tetrahedron Lett. 1968, 325
- 45) C.Y. Lin, A. Krantz
J.C.S.Chem.Comm. 1972, 1111
- 46) G. Maier
Angew.Chem. 86, 491 (1974)
- 47) R.B. Woodward, R. Hoffmann
Angew.Chem. 81, 797 (1969)
- 48) Nguyễn Trong Anh
Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung
Verlag Chemie 1972

- 49) B.M. Adger, C.W. Rees, R.C. Storr
J.C.S.Perkin I 1975, 45
- 50) M.P. David, J.F.W. McOmie
Tetrahedron Lett. 1973, 1361
- 51) W.H. Pirkle, L.H. McKendry
J.Amer.Chem.Soc. 91, 1179 (1969)
- 52) Die Apparatur ist beschrieben in
G. Seybold, C. Heibl
Angew.Chem. 87, 171 (1975)
- 53) A. Krantz
J.Amer.Chem.Soc. 96, 4992 (1974)
- 54) W.H. Pirkle, N.V. Turner
J.Org.Chem. 40, 1617, 1644 (1975)
- 55) Kricheldorf beschreibt das 1,3-Oxazin-2-on 60 als
1,3-Oxazin-6-on.
- 56) H.G. Viehe, Z. Janousek
Angew.Chem. 85, 837 (1973)
- 57) J. Stetter
Dissertation 1973, Universität München
- 58) H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger
Angew.Chem. 72, 836 (1960)
- 59) H. Bredereck, F. Effenberger, E. Henscheid
Chem.Ber. 98, 2754 (1965)
- 60) V.I. Mur, Zh.A. Bedina
Khim.Geterosikl.Soedin 1968, 1119; C.A. 70, 77920 c, (1969)
- 61) N.K. Kotschetkow, L.I. Kudrjaschow
Z. Obs.Khim. 28, 3020 (1958)
- 62) H.B. Kagan, Y-Heng Suen
Bull.Soc.Chim.France 1966, 1819

- 63) T. Sasaki, K. Kanematsu, A. Kakehi
J.Org.Chem. 36, 2451 (1971)
- 64) L.T. Scott, M. Jones Jr.
Chem.Rev. 72, 181 (1972)
- 65) R. Huisgen, W.E. Konz, G.E. Gream
J.Amer.Chem.Soc. 92, 4105 (1970)
- 66) R. Huisgen
Angew.Chem. 82, 783 (1970)
- 67) M. Avram, I.G. Dinulescu, E. Marica, G.D. Mateescu,
E. Sliam, C.D. Nenitzescu
Chem.Ber. 97, 382 (1964)
- 68) Th.J. Katz, E.W. Turnblom
J.Amer.Chem.Soc. 92, 6701 (1970)
- 69) H.E. Zimmerman, R.W. Binkley, R.S. Givens,
G.L. Grunewald, M.A. Sherwin
J.Amer.Chem.Soc. 91, 3316 (1969)
- 70) H.E. Zimmerman, H. Iwamura
J.Amer.Chem.Soc. 92, 2015 (1970)
- 71) W.W. Paudler, A.G. Zeiler
Chem.Comm. 1967, 1077
- 72) W.W. Paudler, A.G. Zeiler
J.Org.Chem. 34, 3237 (1969)
- 73) H.D. Perlmutter
Chem,Commun. 1968, 1202
- 74) M. Ohashi, A. Ezaki, T. Yonezawa
J.C.S.Chem.Comm. 1974, 617
- 75) M. Furukawa, Y. Kojima, S. Hayashi
Chem,Pharm.Bull.Jap. 20, 927 (1972)

- 76) E.M. Burgess, J.P. Sanchez
J.Org.Chem. 39, 940 (1974)
- 77) G. Adembri, S. Chimichi, F. DeSio, R. Nesi,
M. Scotton
J.C.S.Perkin Trans. 1, 1022 (1974)
- 78) T.N. Ranganathan, S.M. Todd, N.L. Paddock
Inorg.Chem. 12, 316 (1973)
- 79) H.G. Viehe
"Chemistry of Acetylenes"
Marcel Dekker, New York, 1969, Seite 905
- 80) L.A. Yanovskaya, Ch. Shachidayatov, E.P. Prokofiev,
G.M. Andrianova, V.F. Kucherov
Tetrahedron 24, 4677 (1968)
- 81) H. Plieninger, R.El-Berins, H. Mah
Chem.Ber. 104, 3983 (1971)
- 82) J. Toye, L. Ghosez
J.Amer.Chem.Soc. 97, 2276 (1975)
- 83) Z. Janousek, H.G. Viehe
Angew.Chem. 83, 615 (1971)
- 84) Z. Janousek, H.G. Viehe
Angew.Chem. 85, 90 (1973)
- 85) D. Kaiser, J. Thurston, J. Dudley, F. Schäfer,
I. Hechenbleikner, D. Holm-Hausen
J.Amer.Chem.Soc. 73, 2985 (1951)
- 86) G. Rembarz, E. Fischer, K.Ch. Röber, R. Ohff, H. Crahmer
J.Prakt.Chem. 311, 889 (1969)
- 87) W. Pearlman, C. Banks
J.Amer.Chem.Soc. 71, 1128 (1949)
- 88) R. Metze
Angew.Chem. 68, 580 (1956)

- 89) H. Schlesinger
Angew.Chem. 72, 563 (1960)
- 90) M. Brufani, W. Fedeli, G. Giacomello, A. Vaciago
Chem.Ber. 96, 1840 (1963)
- 91) R. Pflieger, E. Garthe, K. Rauer
Chem.Ber. 96, 1827 (1963)
- 92) R.A. Carboni, J.C. Kauer, J.E. Castle, H.E. Simmons
J.Amer.Chem.Soc. 89, 2618 (1967)
- 93) S.J. Huang, V. Panecasio, F. DiBattista, D. Picker, G. Wilson
J.Org.Chem. 40, 124 (1975)
- 94a) J.W. Lown, M.H. Akhtar
Tetrahedron Lett. 1973, 3727
- 94b) K.B. Sukumaran, C.S. Angadiyavar, M.V. George
Tetrahedron 28, 3987 (1972)
- 95) G.L. Gloss, W.A. Böll, M. Heyn, V. Dev
J.Amer.Chem.Soc. 90, 173 (1968)
- 96) A.A. Reid, J.T. Sharp, S.J. Murray
J.C.S.Chem.Comm. 1972, 827
- 97) A.M. Comrie
J.Chem.Soc. C 1971, 2807
- 98) The Aldrich Library of Infrared Spectra
- 99) Org.Synth.Coll.Vol.III, Seite 350, 786
- 100) A.G. Anastassiou, J.H. Gebrian
J.Amer.Chem.Soc. 91, 4011 (1969)
- 101) A.G. Anastassiou, J.H. Gebrian
Tetrahedron Lett. 1970, 825
- 102) S. Masamune, K. Hoyo, S. Takada
Chem.Comm. 1969, 1204

- 103) A.G. Anastassiou, E. Reichmanis, R.L. Elliot
Tetrahedron Lett. 1973, 3805
- 104) J.M. Holovka, P.D. Gardner, C.B. Strow, M.L. Hill, T.V. van Auken
J.Amer.Chem.Soc. 90, 5041 (1968)
- 105) J.M. Holovka, R.R. Grabbe, P.D. Gardner, C.B. Strow,
M.L. Hill, T.V. van Auken
Chem.Comm. 1969, 1522
- 106) A.G. Anastassiou, R.B. Cellura
Chem.Comm. 1969, 903, 1521
- 107) S. Masamune, S. Takada, R.T. Seidner
J.Amer.Chem.Soc. 91, 7769 (1969)
- 108) L.A. Paquette, R. Haluska
J.Amer.Chem.Soc. 94, 534 (1972)
- 109) N.E. Waite, J.C. Tebby
J.Chem.Soc. C 1970, 386
- 110) R. Stolle
J.Prakt.Chem. 75, 416 (1907)
- 111) E. Oeser
persönliche Mitteilung
- 112) D.J. Anderson, T.L. Gilchrist, G.E. Gymer, C.W. Rees
Chem.Comm. 1971, 1518, 1519
- 113) T. Sasaki, K. Kanematsu, S. Ochiai
Tetrahedron Lett. 1972, 1885
- 114) J. Rigaudy, J.C. Brelliere
Bull.Soc.Chim.France 1968, 455
- 115) L.J. Altman, M.F. Semmelhack, R.B. Hornby, J.C. Vederas
Chem.Comm. 1968, 686
- 116) Org.Synth.Coll.Vol. II, Seite 229

- 117) H.U. Wagner
persönliche Mitteilung
- 118) E. Vogel
Chimia 22, 21 (1969)
- 119) E.E. van Tamelen, T.L. Burkoth, R.H. Greeley
J.Amer.Chem.Soc. 93, 6120 (1971)
- 120) K. Hoyo, R.T. Seidner, S. Masamune
J.Amer.Chem.Soc. 92, 6641 (1970)
- 121) G. Maier, Valenzisomerisierungen
Verlag Chemie, 1972, S. 212
- 122) A.E. Blood, C.R. Noller
J.Org.Chem. 22, 873 (1957)
- 123) R.M. Acheson
Adv.Hetrocycl.Chem.Vol. 1, Seite 125
- 124) R.M. Acheson, J.K. Stubbs
J.Chem.Soc. C 1969, 2311, 2316
- 125) G. Maier, I. Fuß, M. Schneider
Tetrahedron Lett. 1970, 1057
- 126) J.C. Hinshaw
J.Org.Chem. 40, 47 (1975)
- 127) W. Bunge
in Houben-Weyl-Müller
"Methoden der org.Chemie", Band I/2, Seite 765
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1959

Lebenslauf

Am 23. November 1946 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Friedrich Heinrich Towae und seiner Ehefrau Luise, geb. Kircher in Neustadt/Weinstraße geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Hambach/Weinstraße trat ich im Frühjahr 1957 in das Altsprachliche Gymnasium Neustadt ein und legte dort im Frühjahr 1966 die Reifeprüfung ab. Ich begann an der Universität Freiburg das Studium der Chemie und wechselte nach dem Vordiplom im Januar 1969 an die Universität München, wo ich im März 1971 den mündlichen Teil der Diplom-chemiker-Hauptprüfung absolvierte. Danach begann ich unter Leitung von Prof. Dr. R. Gompper mit der Anfertigung meiner Diplom- und Doktorarbeit. Seit Dezember 1973 verwalte ich eine wissenschaftliche Assistentenstelle am Institut für Organische Chemie der Universität München.

